

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Raymond PIGEON

Ingénieur Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié ès-Sciences

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES DISPERSIONS DE PIGMENTS EN MILIEU ACETONIQUE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 18 Mars 1967 devant la Commission d'Examen

MM. R. A. PÂRIS

Président

J. CHOPIN

CH. EYRAUD

} Membres du Jury

EDITIONS DE L'A. G. E. L.

20, Rue François Garcin — LYON (3^e)

1967

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Raymond PIGEON

Ingénieur Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié ès-Sciences

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES DISPERSIONS DE PIGMENTS EN MILIEU ACETONIQUE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 18 Mars 1967 devant la Commission d'Examen

MM. R. A. PÂRIS

Président

J. CHOPIN

CH. EYRAUD

} Membres du Jury

EDITIONS DE L'A. G. E. L.

20, Rue François Garcin — LYON (3^e)

1967



UNIVERSITE DE LYON.

FACULTE DES SCIENCES.

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires.

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA,
JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET, DUFAY Jean.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PÂRIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique

MM. DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale
UZAN	Physique
LEGAY	Biologie animale
LAFORGUE	Physique
GERMAIN	Chimie

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
Mle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique C. S. U.
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique
MM. DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
MM. LEMOIGNE	Botanique
MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
MICHEL Georges	Biochimie

Maîtres de Conférences

MM.	PICARD Philippe	Mathématiques
	DEMARCO	Géologie générale
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique
	FEUVRAIS	Physique - Electricité
	SCHMITT	Physique C. P. E. M.
	LAURENT	Chimie organique
	ROT	Mathématiques
	BETHOUX	Mathématiques T. M. P.
Mlle	CALAIS	Mathématiques
M.	GUSAKOW	Physique
Mlle	THOMAS	Chimie minérale
MM.	AUBIN	Analyse numérique
	BUCHWALTER	Mathématiques
	BOUZON	Mathématiques C. S. U.
	COSNIER	Psychophysiologie
Mlle	LAMOURE	Biologie végétale
MM.	PORTHAULT	Chimie C. S. U.
	VALLET	Chimie macromoléculaire
	HAUGAZEAU	Analyse numérique
	ENAY	Géologie
	BERTHET	Biologie végétale C. P. E. M.
	BRUN	Biologie animale
	DELMAU	Physique
	EL BAZ	Physique - Electricité

Maître de Conférences adjoint

M.	PIERRON	Chimie
----	---------	--------

Conseiller administratif

M.	BURNET
----	--------

Secrétaire Principal honoraire

M.	ROUX.
----	-------



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553403_0011

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur R. A. PÂRIS.

A MA MERE

A MA FEMME

A MES **E**NFANTS

INTRODUCTION.

Les pigments minéraux et organiques présentent un intérêt indiscutable dans divers domaines d'applications. A côté de la fabrication des peintures et vernis qui constitue certainement le débouché le plus ancien, les pigments trouvent actuellement une utilisation de première importance pour la coloration du caoutchouc, des matières plastiques ou des textiles artificiels et synthétiques.

C'est en particulier le cas de l'acétate de cellulose, dont on obtient des filés teints de coloris indégorgeables par teinture dans la masse, c'est-à-dire en filant des collodions acétoniques auxquels ont été mélangés des pigments minéraux ou organiques.

Les dispersions en milieu aqueux de particules solides et de pigments en particulier ont fait l'objet de très nombreux travaux portant à la fois sur les procédés de préparation et sur l'étude des systèmes dispersés. Les recherches effectuées sur les dispersions en milieu organique ont été par contre nettement moins importantes et ont principalement porté sur des dispersions dans les huiles et les hydrocarbures entrant dans la composition des peintures et vernis.

Pour ce qui est des dispersions en milieu acétonique, la littérature se réduit à quelques brevets sur des procédés de préparation des dispersions, mettant le plus souvent en œuvre des moyens mécaniques.

Dans ce travail, nous nous sommes principalement proposé :

1°) De mettre au point des méthodes d'obtention de dispersions fines et stables en milieu acétonique ;

2°) D'examiner les différents facteurs qui déterminent le comportement de ces dispersions tels que la grosseur des particules et l'addition d'agents tensio-actifs.

Notre étude a porté principalement sur des colorants de cuve anthraquinoniques, mais nous avons été amené à examiner également un pigment d'oxyde de titane, afin d'établir une comparaison entre un pigment organique et un pigment minéral.

Notre Mémoire comprend trois parties :

Dans la première, nous exposons les caractéristiques des pigments utilisés ainsi que les méthodes analytiques. Une place importante est réservée aux mesures des grosseurs de particules inférieures à 2 microns et à la détermination des distributions de grosseurs.

La deuxième partie est consacrée à la description des méthodes de préparation des dispersions en milieu acétonique : méthodes mécaniques, et méthodes de condensation.

Dans la troisième partie, nous essayons de montrer l'influence que peut avoir sur les dispersions de pigments dans l'acétone, l'addition d'agents tensio-actifs et de petites quantités de liquides polaires comme l'eau.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de LYON, sous la direction de Monsieur le Professeur René A. PÂRIS.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici à mon Maître ma profonde reconnaissance pour ses conseils éclairés et la bienveillante attention avec laquelle il a suivi et guidé ce travail.

Ayant bénéficié, pour effectuer de telles recherches, d'une subvention de la Société RHODIACETA, je tiens à exprimer ici toute ma gratitude à la Direction Générale de cette Société.

Je remercie également Messieurs les Professeurs J. CHOPIN et Ch. EYRAUD d'avoir bien voulu accepter de faire partie de notre Jury de Thèse.

PREMIERE PARTIE .

METHODES ANALYTIQUES.

Les pigments se différencient des colorants par le fait qu'ils sont en principe insolubles dans tous les milieux de dispersion usuels.

Ce terme de pigment s'applique aussi bien à des produits organiques que minéraux. Les produits minéraux utilisés comme pigments sont le plus souvent des oxydes métalliques, tels que l'oxyde de titane ou de zinc, caractérisés par une excellente stabilité à la chaleur et un grand pouvoir couvrant.

Les colorants de cuve, et en particulier ceux du type anthraquinonique, constituent avec certains dérivés azoïques et quelques phtalocyanines les principaux pigments organiques. On les utilise tels quels, sous leur forme cétonique insoluble alors qu'en teinture il est nécessaire de les réduire sous leur forme énone dont les sels, appelés leuco-dérivés, sont solubles et présentent de l'affinité pour les fibres cellulosiques. Lorsque le leuco-dérivé est "monté" sur la fibre, on le retransforme, par oxydation, en sa forme cétonique colorée initiale, ce qui confère à la teinture ainsi obtenue, une excellente solidité ("grand teint"). Sous leur forme pigmentaire, les colorants de cuve anthraquinoniques se caractérisent également par une grande stabilité à la chaleur et une excellente solidité à la lumière. Par contre, leur pouvoir couvrant est assez limité et leur prix élevé.

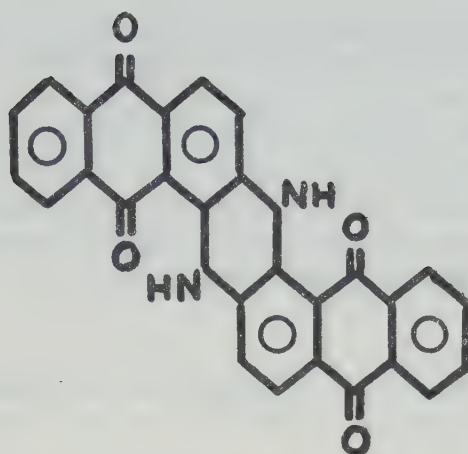
Cette première partie, consacrée plus spécialement aux méthodes analytiques d'étude des pigments et à leurs dispersions, comportera deux chapitres : dans le premier seront décrites les caractéristiques des colorants que nous avons utilisés ainsi que les techniques de contrôle auxquelles ils ont été soumis ; le second chapitre exposera les diverses méthodes de détermination des grosseurs de particules en milieu acétonique.

CHAPITRE I.

NATURE ET ANALYSE DES PIGMENTS UTILISES.

1) Colorant de cuve : Bleu d'Indanthrène.

Notre expérimentation a surtout porté sur le dihydroanthraquinone azine, (N° 69.800 au Colour Index), connu plus couramment sous le nom de Bleu d'Indanthrène. C'est le plus ancien des colorants de cuve anthraquinoniques. Il est caractérisé par une



grande stabilité thermique, puisqu'il ne se décompose pas avant 500° C. Quant à sa solubilité, elle est extrêmement faible ; elle n'est en effet, que partielle dans le mélange acide sulfurique-oléum alors que la quinoléine, l'orthochlorophénol et le chloroforme à chaud n'en dissolvent que de faibles quantités. Nous avons à notre disposition du Bleu d'Indanthrène sous plusieurs présentations commerciales : poudre, pâte aqueuse, mélange avec l'acétate de cellulose.

1. 1. - Poudre : Bleu Solanthrène RS 100 % (FMC).

Cette dénomination commerciale ne s'applique pas à un produit chimiquement pur, mais au colorant sous sa forme brute telle qu'elle est séparée après sa formation par condensation de deux molécules de β -aminoanthraquinone. Il est exempt des ingrédients et produits de coupage (sels minéraux, agents tensio-actifs, colloïdes protecteurs) que les fabricants introduisent dans les colorants livrés sous forme de poudres ou de pâte pour faciliter l'utilisation en teinture. Cette poudre présente par contre, une granulométrie grossière. Si, comme nous le verrons plus loin, les cristaux élémentaires sont relativement fins, le colorant contient une proportion importante d'agglomérats dont la grosseur varie de quelques dizaines à plusieurs centaines de microns. En teinture, la réduction en leuco-dérivé demandera simplement un temps plus long que pour une poudre fine ou une pâte aqueuse. Cette présentation commerciale a cependant l'avantage de contenir le colorant sous une forme relativement pure.

Cette forme physique est par contre absolument inadaptée aux besoins pigmentaires et doit être soumise à des traitements convenables tel que le broyage pour amener la grosseur de particule à une limite supérieure.

Un des buts de ce travail était précisément d'essayer de transformer ce produit brut en un pigment approprié à la teinture dans la masse de l'acétate de cellulose.

1. 1. 1. - Examen de la pureté du Solanthrène RS
100 %.

La pureté du produit a été déterminée après séchage à l'étuve à 110° en dosant l'azote par la méthode de Kjeldahl d'une part et par Micro-Dumas d'autre part. Les résultats ont été les suivants :

N % théorique	6,335	
N % déterminé		
Méthode de Kjeldahl		
(moyenne de 5 essais)	6,15	soit une pureté de 97,1 %
Microanalyse		
-(Micro-Dumas)	6,23	soit une pureté de 98,3 %
Taux de cendres(%)	0,7	

Le pourcentage d'azote étant relativement faible, nous donnons la préférence au résultat de la microanalyse. Le résidu de la calcination est constitué principalement de sels de potassium, provenant de la préparation du Bleu d'Indanthrène par fusion de la β -aminoanthroquinone en présence de potasse. Nous avons essayé de purifier ce colorant par lavage au Soxhlet, à l'eau et à l'acétone. Dans les deux cas, les impuretés recueillies après évaporation du solvant représentaient un pourcentage négligeable. Le procédé industriel de purification du Bleu d'Indanthrène consiste à le dissoudre dans un mélange H_2SO_4 -oléum puis à le précipiter dans un grand volume d'eau, l'opération devant être répétée plusieurs fois. En raison des quantités importantes de colorant nécessaires pour ce travail, notamment pour nos essais de broyage, nous avons renoncé à ce procédé de purification et utilisé le produit brut à 98,3 %.

1. 2. - Pâte aqueuse: Bleu Solanthrène RS "double pâte fine" FMC).

C'est une pâte aqueuse contenant environ 20 % de colorant , en présence d'un colloïde protecteur et d'agents tendio-actifs. Cette présentation a sur la précédente, l'avantage d'être constituée par des particules plus fines, l'agglomération étant limitée par la suppression du traitement de séchage et par la présence d'agents tensio-actifs.

De toutes façons, cette pâte ne peut convenir sous cette forme pour fournir des dispersions acétoniques, car le degré de dispersion est encore insuffisant pour l'application pigmentaire et de plus les adjuvants de la pâte sont insolubles dans l'acétone.

1. 3. - Mélange avec l'acétate de cellulose : Bleu micracète R (Ciba).

Cette présentation consiste en un mélange intime en parties sensiblement égales de colorant et d'acétate de cellulose.

L'aspect physique est une poudre grossière dont la grosseur de grain est de l'ordre du millimètre. Elle est insoluble dans l'eau. Par contre, si l'on agite un de ces grains dans l'acétone, l'acétate de cellulose s'y dissout rapidement en libérant le colorant bleu sous forme hautement dispersé. Comme nous le verrons, les particules les plus grosses sont nettement inférieures au micron.

1. 3.1. - Les pigments enrobés pour teinture dans la masse.

Le Bleu Micracète R appartient à toute une gamme de pigments enrobés dans l'acétate de cellulose que certains fabricants ont développés pour la teinture de cette fibre dans la masse. Les pigments enrobés tendent à supplanter les poudres sèches ou les dispersions aqueuses qui, même après broyage, n'ont pas le degré de finesse souhaitable ou bien risquent d'introduire dans les collodions de filature des produits indésirables.

De tels produits obtenus industriellement par des procédés de broyage et de dispersion très poussés ont l'avantage de pouvoir être stockés sans inconvénient et ajoutés directement au collodion de filature après un simple empâtage par l'acétone. Ceci n'est

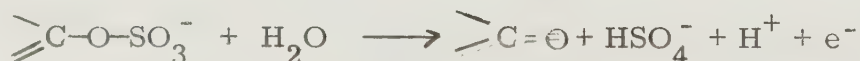
d'ailleurs qu'un cas particulier de la coloration des peintures, vernis et matières plastiques.

En raison des difficultés d'obtention d'une bonne dispersion dans un milieu donné, la tendance industrielle actuelle est en effet de livrer aux utilisateurs, des pigments dispersés d'avance dans un véhicule miscible au milieu dans lequel il doit servir ou dans une substance faisant partie du milieu.

Ainsi, pour la teinture des vernis cellulosiques, on utilise de plus en plus des produits composés de petits fragments de film de nitrate de cellulose obtenu en malaxant un collodion avec un plastifiant et un pigment donné. De même pour la teinture des matières plastiques, on trouve actuellement dans le commerce des produits appelés "mélanges-maîtres" qui sont des pigments enrobés dans la matière plastique considérée.

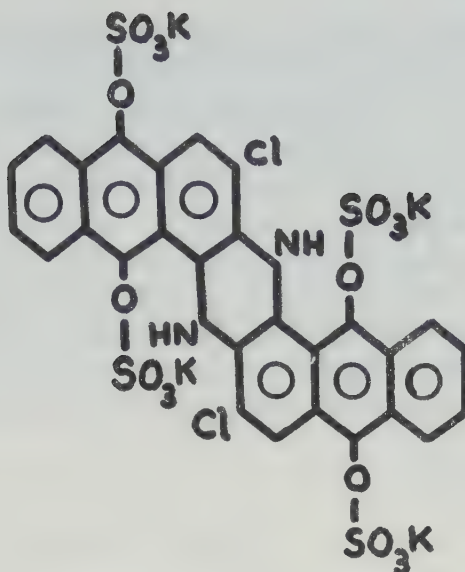
2) Colorant de cuve solubilisé correspondant au dichloroindanthrène.

Il s'agit d'un ester sulfurique de leuco-dérivé de colorant de cuve. Les colorants de cette classe, fabriqués en particulier par la Maison Durand et Huguenin sous le nom d' "Indigosols" ont sur les colorants de cuve l'avantage d'être solubles et stables dans l'eau. Ils présentent en solution aqueuse, une certaine affinité pour les fibres cellulosiques. On peut régénérer ensuite le colorant de cuve correspondant par oxydation en milieu acide suivant la réaction schématique :



Un certain nombre de colorants de cuve possèdent ainsi leur correspondant de type Indigosol. En raison de la faible substantivité pour la cellulose du colorant solubilisé du Bleu d'Indanthrène, nous avons préféré utiliser un dérivé chloré tel que le Bleu Indigosol IBC de Durand et Huguenin (Colour Index n° 69.826).

Ce colorant, qui se présente sous forme d'une poudre jaune très soluble dans l'eau, est à une concentration d'environ 50 % et contient une importante charge minérale constituée par des sels de potassium ainsi qu'un stabilisant (antioxydant).



3) - Oxyde de titane (Anatase).

L'examen des dispersions acétoniques d'oxyde de titane qui semble n'avoir aucun rapport avec le problème que nous nous étions posé s'est avéré utile pour montrer la différence de comportement qui existe entre un pigment organique et un pigment minéral. Nous avons utilisé pour nos expériences un produit industriel relativement pur tel qu'il est utilisé pour la matification de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques.

De même que pour le Bleu d'Indanthrène, il existe des présentations commerciales d'oxyde de titane finement divisé, enrobé d'acétate de cellulose que l'on introduit directement dans les colloïdions de filature de cette fibre. Nos essais ont porté sur le pigment à l'état brut constitué de particules élémentaires inférieures à 1μ , mais plus ou moins fortement agglomérées entre elles.

4) - Analyse quantitative des pigments enrobés.

L'acétate de cellulose entrant dans la composition des pigments enrobés est l'acétate secondaire industriel, titrant 54,4 % d'acide acétique.

Le dosage des deux constituants des produits tels que le Bleu Micracète R, ou préparés par nous, a été réalisé par les méthodes suivantes :

4. 1. - Dosage de l'acétate de cellulose.

Nous avons appliqué la méthode couramment utilisée dans l'industrie consistant à effectuer une saponification quantitative de l'ester par de la soude N/2 à température ordinaire en agitant pendant 12 à 15 heures (1). La soude retenue sur la cellulose régénérée est ensuite désorbée par un excès d'acide sulfurique, qu'on dose en retour par une solution titrée de soude en présence de phénolphthaléine. La forte coloration des dispersions de pigments enrobés rendant invisible le virage de l'indicateur coloré, nous avons fait appel aux méthodes de dosage thermométrique et potentiométrique.

4. 1. 1. - Dosage thermométrique.

Principe. - Quand on représente graphiquement (Figure 1) la température de la solution en fonction du volume de soude ajouté, on observe deux nets changements d'allure correspondant, pour le premier à la fin de neutralisation de l'excès d'acide sulfurique, et, pour le second, à la fin de neutralisation de l'acide acétique libéré par l'action de l'acide sulfurique. La première cassure, assez peu marquée sur l'acétate (2), est fixe pour des quantités de réactifs donnés, et indépendante de la prise d'essai. La différence des abscisses de ces cassures représente donc en fait la quantité d'acide acétique contenue dans la prise d'essai.

Les quantités et les concentrations des réactifs sont choisies de façon telle que la neutralisation complète demande l'addition d'un volume de solution qui ne soit pas supérieur à 10 % du volume initial. Ainsi la dilution peut être considérée comme négligeable et la courbe obtenue est bien formée de deux segments de droites.

Mode opératoire.

Le pigment enrobé est séché préalablement 5 heures à l'étuve à 110°C. Un échantillon de 2 g. environ, pesé exactement est introduit dans un poudrier de 250 cm³ avec 50 cm³ de soude $\frac{N}{2}$. Le bouchon en caoutchouc du poudrier a préalablement séjourné 2 à 3 jours dans la soude N/2 et il a été conservé dans l'eau distillée.

On agite durant 15 heures à la secoueuse, puis on rince le bouchon à l'eau distillée et on ajoute 15 cm³ d'acide sulfurique 2 N.

La désorption demande encore une demi-heure d'agitation. Il y a lieu d'effectuer ensuite le titrage dans le plus court délai, pour éviter l'apparition de réactions secondaires.

Pour cela le contenu du poudrier est versé dans un vase Dewar bien calorifugé de 500 cm³. La solution, dont le volume est d'environ 100 cm³ après lavage, est agitée mécaniquement jusqu'à l'équilibre de température lue sur un thermomètre au 1/50 de degré. L'addition de soude 2 N s'effectue alors à raison de 1 cm³ toutes les deux minutes, en notant chaque fois la température après 1 minute. Le titre acétique est donné par la relation :

$$\frac{60 (V' - V) K 100}{500 p} \quad \text{soit} \quad \frac{12 (V' - V) K}{p}$$

V' abscisse de la 2ème cassure

V abscisse de la 1ère cassure

K facteur de la soude 2 N

p poids de l'échantillon.

Si on considère que l'acétate est à un taux d'acide acétique de 54,4 %, le pourcentage d'acétate de cellulose dans le pigment enrobé s'exprimera par :

$$\frac{12 (V' - V) K 100}{54,4 p.}$$

On trouve ainsi dans le cas du Bleu Micracète R, un pourcentage d'acétate de 52,7 % (Figure 1).

4. 1. 2. - Dosage potentiométrique.

La saponification et la désorption s'effectuent dans les mêmes conditions que pour le dosage thermométrique. On opère dans un bécher de 250 cm³ ou plongeant une électrode au calomel et une électrode de verre. On ajoute la soude, d'abord par cm³, puis par dixième au voisinage de la neutralisation.

La courbe (Figure 2) représentant la variation du potentiel en fonction de la quantité de soude ajoutée comporte 2 pics. Comme pour le dosage thermométrique, le premier pic correspond à la neutralisation de l'acide sulfurique en excès. Sa position est indépendante de la prise d'essai.

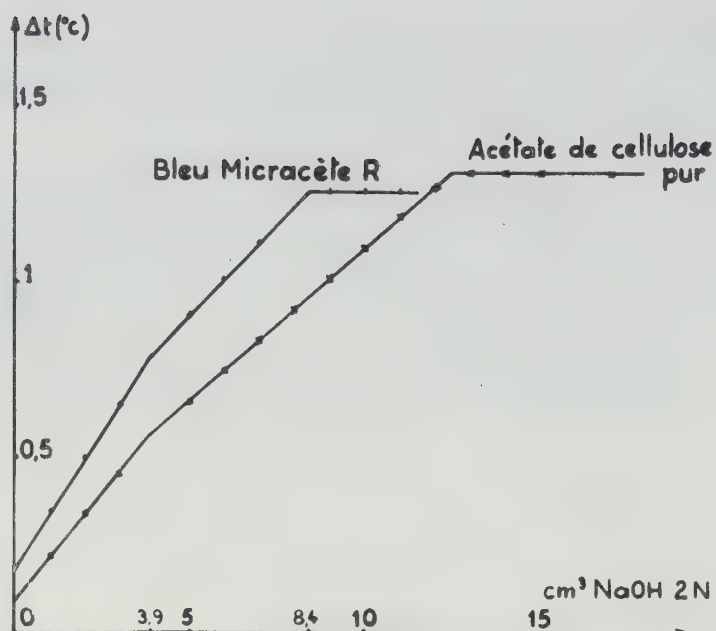


Figure 1

Dosage thermométrique de l'acétate de cellulose dans les pigments enrobés.

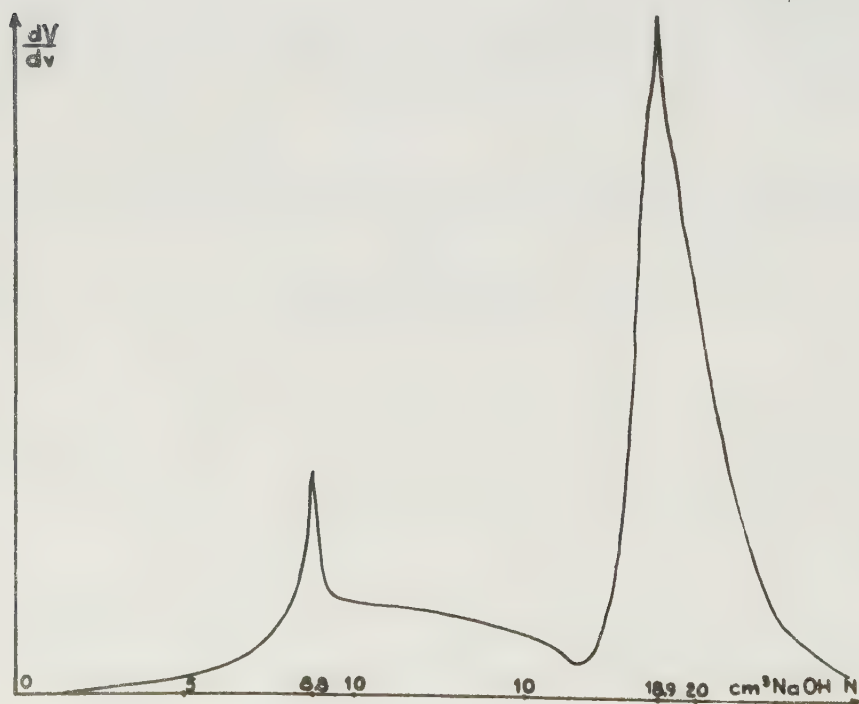


Figure 2

Dosage potentiométrique de l'acétate de cellulose dans les pigments enrobés.

La différence d'abscisses des deux pics permet comme précédemment, de déterminer le pourcentage d'acétate de cellulose.

Ainsi, pour le Bleu Micracète R, on a trouvé par cette méthode, 52,5 % d'acétate (Figure 2).

4. 2. - Dosage des pigments en présence d'acétate de cellulose.

Tout au long de ce travail, nous aurons à déterminer des concentrations ou du moins des rapports de concentration de pigment en dispersion dans l'acétone, en présence d'acétate de cellulose.

Les quantités de pigment à déterminer étant relativement faibles, de quelques mg au maximum, la méthode gravimétrique est à exclure, car elle nécessiterait l'emploi d'une microbalance. Il convient de faire remarquer en outre qu'il est très difficile de séparer un polymère d'un matériau très finement divisé. Lors de la pesée du mélange pigment-acétate de cellulose après évaporation de l'acétone, des inclusions d'acétone dans l'acétate de cellulose seraient difficiles à éviter.

C'est pourquoi nous avons préféré utiliser des méthodes colorimétriques et turbidimétriques.

4. 2. 1. - Appareil.

Toutes ces déterminations ont été effectuées avec un spectrophotomètre Coleman, dont les échelles sont graduées à la fois en pourcentage de transmission et en densité optique. Sa sensibilité est de l'ordre de 0,5 % pour les transmissions comprises entre 10 et 90 %. Il permet de mesurer la transmission à n'importe quelle longueur d'onde du spectre visible à travers des épaisseurs de solution variant de quelques millimètres à 5 cm.

4. 2. 2. - Dosage colorimétrique de l'oxyde de titane.

L'oxyde de titane, solubilisé à chaud par l'acide sulfurique concentré, forme, en présence d'eau oxygénée, un complexe jaune, qui suit assez bien la loi de BEER-LAMBERT en dessous d'une concentration de 30 mg/100 cm³.

Le dosage colorimétrique s'effectue à 546 m μ comparative-ment à la courbe témoin qui s'écarte très peu d'une droite, repré-
sant la densité optique en fonction de la concentration en TiO₂.

Mode opératoire.

La prise d'essai est constituée selon les cas par le mélan-ge acétate de cellulose-TiO₂ séché et pesé ou par un prélèvement à la pipette d'une suspension acétonique. En plus de l'oxyde de tita-
ne, il est nécessaire de solubiliser l'acétate de cellulose qui pertur-berait l'examen colorimétrique. On y parvient assez facilement en utilisant le mélange acide sulfurique-eau oxygénée qui constitue un oxydant puissant.

Pour cela la prise d'essai est chauffée au bain de sable en présence de 10 cm³ d'acide sulfurique R.P. et de quelques gouttes d'eau oxygénée 130 volumes. A l'apparition de fumées blanches d'anhydride sulfurique, on laisse refroidir et rajoute quelques gout-tes d'eau oxygénée. L'opération est répétée jusqu'à l'obtention d'une solution limpide et incolore. Puis on dilue en refroidissant é-nergiquement, ajoute encore 1 cm³ d'eau oxygénée et ajuste au volu-me convenable pour effectuer l'examen colorimétrique.

4. 2. 3. - Dosage turbidimétrique des pigments anthraquinoniques.

Le Bleu d'Indanthrène n'étant suffisamment so-luble que dans le mélange acide sulfurique-oléum, nous avons dû renoncer au dosage colorimétrique de ce colorant dissous, et nous contenter d'un examen turbidimétrique, consistant à mesurer l'in-tensité de la lumière transmise par la dispersion acétonique.

Les dispersions suivent en général très bien la loi de BEER-LAMBERT dans un certain domaine de concentration et de grosseur de particules.

Nous avons ainsi vérifié que, pour un échantillon donné de Bleu d'Indanthrène, examiné au maximum d'absorption soit 600 m μ , la densité optique est bien fonction linéaire de la concentration pour des concentrations dans l'acétone inférieures à 0,05 g/100 cm³. Nous travaillerons dans ce domaine en faisant les dilutions nécessai-res, et en tenant également compte des limites de sensibilité de l'ap-pareil. Plus importante par contre sera l'erreur introduite par

la variation de la grosseur de particule. En particulier, nous suivrons par turbidimétrie les variations de concentration des dispersions acétoniques en fonction du temps de centrifugation. L'élimination progressive des grosses particules entraînera une erreur systématique inévitable.

5) Appréciation de la stabilité des dispersions.

Cette mesure est pratiquée dans l'industrie pour vérifier si les pigments correspondent bien à certaines normes d'acceptation.

Elle consiste à soumettre à une centrifugation d'environ 1000 g une dispersion acétonique diluée du pigment et à mesurer par turbidimétrie la proportion de colorant décanté en fonction du temps. Le pourcentage de colorant décanté au temps t s'exprime par :

$$\frac{\text{concentration initiale} - \text{concentration au temps } t}{\text{concentration initiale}}$$

soit, si l'on se place dans le domaine de concentration où les dispersions suivent la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{\text{Densité optique de la dispersion initiale} - \text{D. optique de la dispersion au temps } t}{\text{D. optique de la dispersion initiale}}$$

Mode opératoire.

On introduit dans un flacon de 250 cm³ à bouchon d'émeri environ 0,1 g du produit à examiner et 100 cm³ d'acétone. Après une agitation de 15 heures à la secoueuse, on détermine approximativement au spectrophotomètre la dilution nécessaire pour amener la dispersion à une concentration initiale en pigment qui soit aux environs de la limite supérieure du domaine de réponse de l'appareil (10 % de transmission).

Cette dispersion initiale bien homogénéisée est versée dans les tubes d'une centrifugeuse de laboratoire, de 10 cm de rayon moyen. On centrifuge à 3000 tours/minute, soit environ 1000 g pendant des temps croissant de 5 à 30 minutes. Après

Après centrifugation, on prélève la partie supérieure de la dispersion dont on détermine la densité optique, en prenant l'acétone pure comme témoin.

La vitesse de décantation du pigment fournit une représentation graphique de la stabilité de la dispersion.

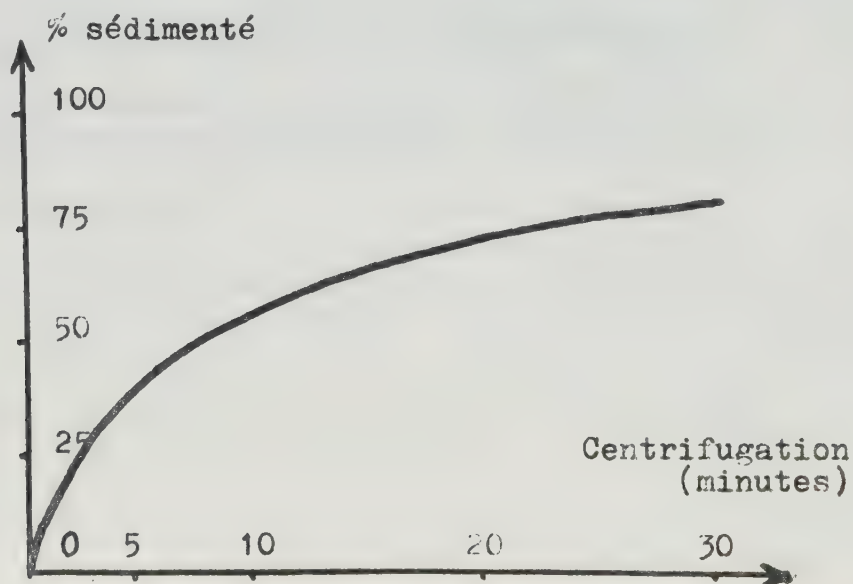


Figure 3

Stabilité des dispersions de pigment.

Ce test permet en première approximation de comparer la finesse de dispersion de plusieurs échantillons d'un même pigment. Il n'a qu'une valeur relative puisqu'il ne tient pas compte en particulier de la densité du pigment ni de la viscosité du milieu. Il sera repris dans des conditions plus précises pour la détermination des grosseurs de particules par centrifugation par application de la loi de STOKES.

CHAPITRE II.

DETERMINATION DES GROSSEURS DE PARTICULES DE PIGMENTS DISPERSES EN MILIEU ACETONIQUE.

Parmi les nombreux facteurs qui influent sur le comportement de tout système dispersé, la grosseur de particule est d'une importance fondamentale.

Elle conditionne tout d'abord la stabilité de toute dispersion. Conformément à la loi de STOKES, la vitesse de décantation d'un pigment en fonction du temps est d'autant plus grande que les particules sont plus grosses.

Lorsque ces particules sont des pigments, certaines fabrications imposent des limites strictes de leur taille. En particulier, pour la fabrication des filés teints d'acétate de cellulose, une limite supérieure de grosseur de particule de 1 micron est exigée pour que le passage du collodion à travers les garnitures filtrantes et les trous de filière puisse se réaliser dans de bonnes conditions. De plus la présence de particules grossières abaisserait les propriétés physiques des fils obtenus.

Enfin, de la dimension des particules dépend en grande partie la couleur apparente du produit pigmenté. Les phénomènes de réflexion et d'absorption partielle de la lumière qui déterminent cette couleur apparente prennent en effet de plus en plus d'importance lorsque la surface spécifique croît. Le pouvoir couvrant d'un pigment augmente avec son état de division et passe généralement par un maximum pour une grosseur de particule de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière incidente (3).

Aux variations de la grosseur de particule correspondent donc des changements de la couleur apparente, de sorte que la réalisation d'une nuance constante et reproductible exige des conditions de travail très strictes.

1) Notion de particule de pigment et méthodes d'expression.

Lorsqu'on effectue l'analyse granulométrique d'un pigment

comme de tout solide à l'état divisé, il est nécessaire de préciser la notion de particule.

Cette notion dépend en effet largement de la méthode d'investigation utilisée et du but que l'on se propose d'atteindre.

L'examen rapide au microscope optique d'un pigment brut d'oxyde de titane suffit par exemple à montrer qu'une particule grossière d'environ $100\ \mu$ est en fait composée d'un certain nombre de grains de différentes tailles. Si on approfondit l'examen en utilisant le microscope électronique, on pourra encore constater que chacun de ces grains est un ensemble de particules primaires, dont la grosseur est de l'ordre de quelques dizaines ou centaines de $m\mu$.

Ainsi, selon les conditions de l'analyse granulométrique, l'unité mesurée sera la particule primaire ou secondaire.

La particule primaire est un microcristal dont la grosseur et la forme initiale sont déterminées par les conditions de sa formation.

Parmi les particules secondaires, qui sont le résultat de l'association de plusieurs particules primaires, on distingue généralement l'agrégat, l'agglomérat et le floculat.

- L'agrégat se compose de quelques unités de particules primaires liées ensemble par des forces du type VAN DER VAALS. Il se rencontre très souvent dans les pigments préparés par précipitation. En poudre ou en suspension il résiste à des traitements simples, mais il est plus ou moins démoli par broyage.

- L'agglomérat comprend un nombre important de particules élémentaires ou d'agrégats liés par des forces physiques. Il se forme normalement dans les opérations consécutives de la préparation des pigments tels que : essorage, séchage, broyage.

- Le floculat est également constitué par un groupe de particules élémentaires ou d'agrégats, mais il se forme directement pendant la dispersion. Les forces qui entrent en jeu sont assez faibles, le floculat est brisé par simple agitation pour se reformer dès que l'agitation cesse.

L'existence de ces différentes associations particulières

complique sérieusement l'étude granulométrique des systèmes dispersés.

Les dispersions de pigments sont rarement des systèmes homo-dispersés, c'est-à-dire constitués de particules de même grosseur, mais le plus souvent des systèmes hétéro-dispersés, comprenant des particules de tailles variées, qu'il s'agisse de microcristaux de tailles initiales différentes, ou de particules secondaires dont l'agglomération n'est pas homogène ; de tels systèmes ne pourront alors être caractérisés que par une fonction de distribution.

Une autre difficulté provient de la forme même des particules, qu'elles soient primaires ou secondaires. Si, dans le cas de particules sphériques, la grosseur se confond avec le diamètre, la définition d'une dimension de particule n'ayant pas de forme géométrique régulière doit faire appel aux méthodes de l'analyse statistique.

2) Choix des méthodes de mesure.

On peut classer les différentes méthodes de détermination des dimensions des particules d'après les principes sur lesquels elles reposent. On distingue ainsi :

<u>Méthode</u>	<u>Principe</u>
Tamisage, filtration, examen microscopique	Forme géométrique
Conductibilité (Coulter Counter)	Volume
Sédimentation, élutriation	Comportement hydrodynamique
Diffusion de la lumière	Propriétés optiques
Perméabilité, adsorption	Propriétés de surface

Parmi ce nombre important de méthodes mettant en œuvre des types d'appareils très différents, le choix des techniques que nous pouvions adopter a été guidé par les impératifs suivants :

2. 1. - Degré de résolution.

A chaque méthode correspond un domaine optimum des grandeurs à déterminer. Ainsi la grosseur des particules que nous nous proposons de mesurer avait pour limite supérieure environ $2\ \mu$ et pour limite inférieure quelques dizaines de $m\mu$. L'examen d'un tel domaine excluait l'emploi des méthodes comme le tamisage, l'élutriation et la sédimentation par gravité qui ne peuvent s'appliquer qu'à des particules plus grossières.

2. 2. - Particularités du problème considéré.

Nous devons examiner des pigments dispersés dans l'acétone en présence d'acétate de cellulose, c'est-à-dire dans l'état et le degré de dispersion qui sont les plus proches possibles des conditions d'application. Cette considération nous interdisait d'utiliser des méthodes généralement réservées à l'étude des poudres sèches, comme l'adsorption d'un gaz ou une mesure de perméabilité. L'examen microscopique n'était lui-même applicable que dans la mesure où le procédé d'échantillonnage modifiait le moins possible le degré de dispersion.

2. 3. - Forme d'expression des résultats.

Les méthodes de mesure donnent des résultats exprimés de façons différentes.

Certaines, comme la mesure de l'intensité lumineuse diffractée ou transmise fournissent directement un diamètre moyen. Pour la plupart des méthodes, les résultats s'expriment sous forme de distributions soit en nombre, soit en poids, à partir desquelles il est possible de calculer des valeurs moyennes.

Malgré la diversité des principes utilisés pour les déterminations, l'expérience montre que l'examen des mêmes particules par différentes méthodes conduit à des résultats tout à fait comparables. La comparaison est possible grâce à l'emploi de facteurs de conversion et de certaines conventions mathématiques.

Compte tenu des restrictions qui précèdent, nous avons retenu pour notre étude, les méthodes suivantes que nous décrirons successivement : examen turbidimétrique, ultrafiltration ,

sédimentation par centrifugation, microscopie optique et électronique . Les trois dernières méthodes qui donnent une répartition de grosseur et permettent une représentation quantitative du système dispersé sont de beaucoup les plus intéressantes. Nous mentionnerons pour mémoire un procédé plus récent basé sur une mesure de conductibilité (Compteur Coulter de la Société Coultronics) qui permet d'effectuer l'analyse granulométrique des pigments dont la grosseur des particules est comprise entre 0,5 et 500 μ .

Le principe de cet appareil repose sur le passage à travers une petite ouverture (30 μ) des particules dispersées dans un milieu électriquement conducteur. Lorsque les particules traversent cette ouverture, de part et d'autre de laquelle sont immergées deux électrodes, elles augmentent la résistance de l'électrolyte proportionnellement à leur volume. Les impulsions correspondantes sont électroniquement amplifiées, mesurées et comptées. Le résultat est exprimé sous forme d'une répartition en nombre qu'il est possible de transformer en répartition pondérale.

A côté de ses avantages (rapidité de la mesure, bonne reproductibilité), l'inconvénient majeur de cette méthode est la nécessité d'opérer en milieu suffisamment conducteur. L'addition d'un électrolyte risque alors de modifier l'état de la dispersion à examiner.

Malgré cet inconvénient, le Compteur Coulter s'avère depuis quelques années d'un grand intérêt pour l'analyse granulométrique des pigments dispersés en milieu aqueux (4). Son utilisation à des mesures dans les solvants organiques est limitée par la nécessité de rendre le milieu conducteur. Pour l'acétone, cette difficulté peut être surmontée par l'addition de sulfocyanures alcalins, connus pour leur bonne solubilité dans ce solvant. Bien que la limite inférieure d'utilisation de 0,5 μ soit trop élevée pour le problème qui nous occupait, il aurait été sans doute intéressant de confronter cette méthode avec celles qui vont suivre. Mais un tel appareillage n'avait pas encore été décrit à l'époque où nos mesures furent effectuées.

3) Examen turbidimétrique de la lumière transmise.

Un faisceau de lumière qui traverse une dispersion donnée est soumis à différents effets de réflexion, absorption, polarisation et diffusion dont l'importance varie à la fois avec la longueur d'onde

et la grosseur des particules. Il existe entre ces différents phénomènes des relations complexes et il n'est pas possible par une simple mesure de lumière transmise de déterminer le degré de dispersion d'un solide finement divisé.

Quand la grosseur de particule d'un matériau en suspension est très petite, comparée à la longueur d'onde de la lumière incidente, c'est le phénomène de diffusion qui domine, d'après la loi de RAYLEIGH :

$$I = I_0 e^{-\left[\frac{K d^3}{\lambda^4}\right]}$$

dans laquelle :

I = intensité de la lumière transmise.

I_0 intensité de la lumière incidente.

d diamètre de la particule sphérique équivalente

λ longueur d'onde

K constante optique.

Lorsque la grosseur de particule croît et devient supérieure à la longueur d'onde de la lumière, la lumière transmise ne dépend plus de la longueur d'onde, mais uniquement des constantes optiques et de la grosseur de particule. La transparence d'une suspension en fonction de la longueur d'onde peut ainsi renseigner sur la grosseur moyenne du produit dispersé. Les déterminations de grosseur de particule par turbidimétrie ont surtout porté sur des pigments blancs ou noirs, pour l'examen desquels n'existent pas de complications dues à la coloration.

3. 1. - Turbidimétrie dans le proche infra-rouge.

Parmi de nombreuses méthodes proposées (5), nous avons utilisé celle de GAMBLE et BARNETT (6), qui consiste à mesurer la transmission des dispersions diluées dans le proche infra-rouge et une partie du visible.

De la forme de la courbe de transmission en fonction de la longueur d'onde, on peut tirer quelques indications comparatives sur la grosseur moyenne des particules. Le degré de

dispersion est d'autant plus poussé que la courbe présente une pente et une différence de transmission importantes entre les petites et grandes longueurs d'onde. La comparaison est limitée à des dispersions d'un même pigment pour lesquelles les constantes optiques sont les mêmes et qui ne se différencient que par la grosseur des particules.

3. 2. - Mode opératoire.

Nous avons utilisé le spectrophotomètre enregistreur LERES dans sa bande supérieure de longueur d'onde de $0,5$ à $3\ \mu$. Les dispersions acétoniques de pigment contenant de l'acétate de cellulose étaient préalablement diluées pour les amener à la même transmission de $25\ \%$, mesurée à une longueur d'onde donnée du spectre visible : - $500\ m\mu$ pour l'oxyde de titane ,
- $600\ m\mu$ pour le Bleu d'Indanthrène (maximum d'absorption).

La courbe de transmission a été obtenue par rapport à une solution témoin d'acétate de cellulose. Ce polymère absorbe d'ailleurs très peu dans la région du spectre considéré.

Nous avons représenté dans le Tableau I et la Figure 4 les valeurs des transmissions de 3 dispersions acétoniques de Bleu d'Indanthrène dont le diamètre moyen géométrique d_g a été déterminé par la méthode de centrifugation décrite ultérieurement.

Outre sa bonne reproductibilité, cette méthode a pour intérêt de permettre un examen rapide du pigment sous la forme où il se trouve réellement dispersé. Elle sera en particulier utile pour mettre en évidence de faibles variations du degré de dispersion.

4) - Ultrafiltration.

L'analyse par ultrafiltration consiste à soumettre le matériau en suspension à des filtrations successives sur des membranes dont les pores ont un diamètre connu et décroissant.

Cette méthode utilise le même principe de similitude géométrique que le tamisage. Elle est d'un emploi courant en chimie colloïdale pour le fractionnement des polymères et en bactériologie pour la détermination de la taille de certains virus (7).

TABLEAU 1

Longueur d'onde (μ)	Transmission (%)		
	Bleu Micracète R $d_g = 0,095 \mu$	Bleu d'Indanthrène $d_g = 0,13 \mu$	Bleu d'Indanthrène $d_g = 0,25 \mu$
0,6	25	25	25
0,7	50	40	28
0,8	68	55	34
0,9	79	65	44
1	87	74	52
1,25	95	85	65
1,5	98	91	74
2	99,5	97	85
3		99,5	92

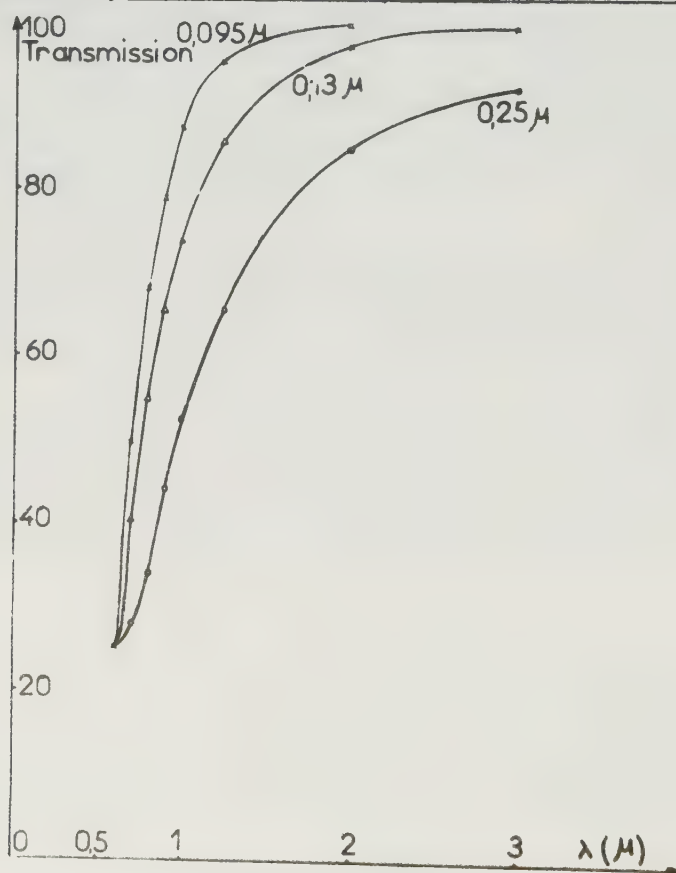


Figure 4

Transmission de dispersions de Bleu d'Indanthrène dans le proche infra-rouge.

4. 1. - Mode opératoire.

Nous avons utilisé des membranes spéciales pour milieu organique, les "Cellafilter" et "Ultracellafilter" de la Membranfilter Gesellschaft (Göttingen) dont la gamme des diamètres de pores varie de 10 m μ à 3 μ .

Ces membranes sont conservées dans une solution aqueuse à 20 % d'alcool. Avant utilisation, elles doivent être préparées par des séjours de 10 heures environ dans des mélanges eau-alcool de plus en plus riches en alcool puis dans des mélanges alcool-acétone de plus en plus riches en acétone, et finalement dans l'acétone pure. La membrane ainsi préparée est posée entre deux feuilles de papier filtre sur une plaque perforée en porcelaine que l'on insère entre les deux compartiments hémisphériques d'un appareil d'ultrafiltration.

- La partie inférieure est reliée à une fiole à vide.
- La partie supérieure dans laquelle est introduite la dispersion est soumise à une pression d'air comprimé.

Nous avons ainsi essayé de filtrer des dispersions acétoniques de Bleu Micracète R à des concentrations inférieures à 0,1 %. En appliquant une pression de plusieurs Kg/cm² et un vide de 20 mm, nous n'avons réussi à filtrer normalement que sur une membrane de grosseur de pore supérieure à 1 μ . Le colmatage des pores de la membrane par l'acétate de cellulose est certainement la raison de cet échec.

4. 2. - Modification de la méthode. - Dialyse.

En nous inspirant d'un procédé décrit par VON HANN (8), nous avons construit l'appareil en verre représenté par la figure 5, qui fonctionne comme un dialyseur. La membrane est serrée entre les rebords rodés de 2 compartiments cylindriques contenant, celui de droite la dispersion agitée mécaniquement, celui de gauche l'acétone pure. Cet appareil est construit de telle façon que le bord supérieur du compartiment de gauche soit au même niveau que la tubulure inférieure de la colonne de rectification. L'acétone du ballon, vaporisée par chauffage électrique et condensée à travers un réfrigérant, alimente le compartiment de gauche en même temps qu'un volume égal de dispersion contenant le pigment dialysé est refoulé dans le ballon.

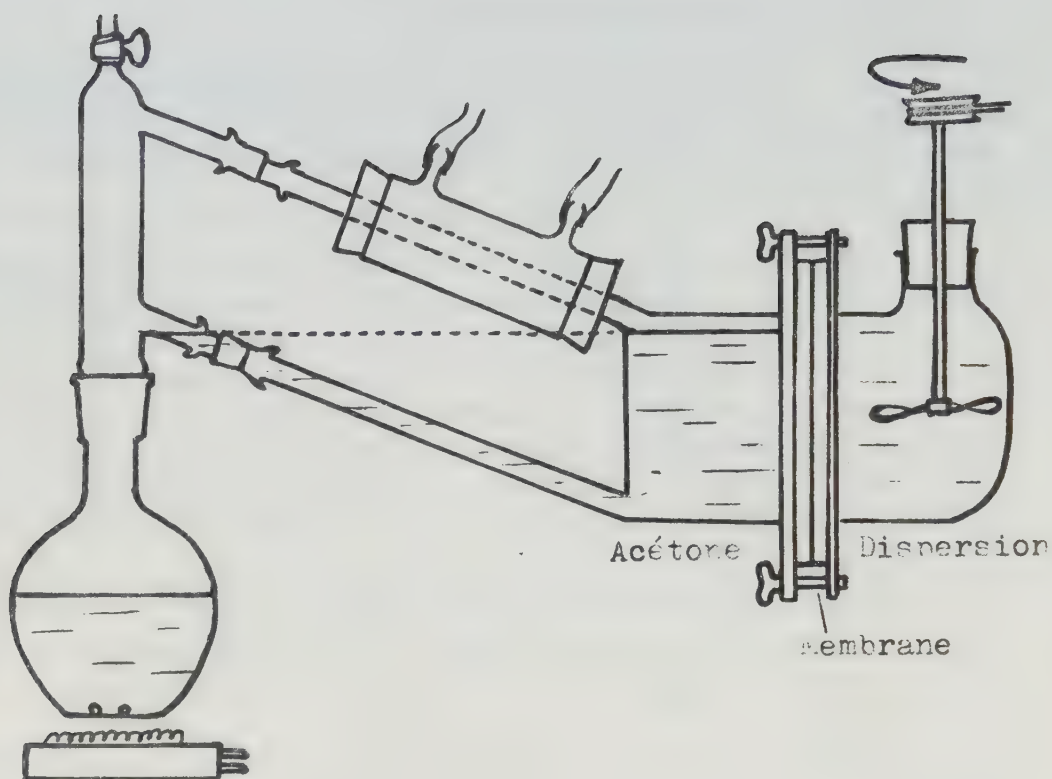


Figure 5
Dialyseur.

Après avoir rempli le compartiment de droite de la dispersion à analyser, que l'on a intérêt à prendre très diluée, on laisse la dialyse suivre son cours pendant plusieurs jours jusqu'à ce que le compartiment de gauche devienne absolument incolore. La concentration de la dispersion est alors déterminée par colorimétrie.

Résultats.

En soumettant une dispersion acétonique à 0,01 % de Bleu Micracète R, renouvelée pour chaque essai, à une série de 4 dialyses à travers des membranes de grosseur de pores croissante, nous avons observé les résultats suivants :

TABEAU II.

Membrane	Grosueur de pores	Durée de la dialyse	Pigment dialysé %
Cellafilter très fine	$< 0,2 \mu$	6 heures	0
" fine	$0,2 - 0,5 \mu$	10 "	8
" moyenne	$0,5 - 1 \mu$	24 "	28
" grosse	$1 - 3 \mu$	48 "	65

La membrane de grosseur de pores inférieure à $0,2 \mu$ ne laisse passer aucune particule, le compartiment de gauche n'étant pas coloré. Si l'on assimile la grosseur des pores à celle des particules, cette méthode donne encore des résultats erronés. On verra en effet par sédimentation et microscope électronique que la totalité des particules du pigment considéré est inférieure à 1μ dans leur plus grande dimension.

Nous supposons encore que l'acétate de cellulose, quoique à faible concentration est responsable de cette surestimation de la grosseur des particules. La dialyse du pigment est vraisemblablement perturbée par la diffusion des macromolécules à travers la membrane et par le colmatage des pores comme dans le cas précédent.

Il se vérifie effectivement que la dispersion dialysée jusqu'à l'absence de coloration laisse encore diffuser le colorant si l'on met en place une membrane neuve de même porosité.

5) Sédimentation.

Les méthodes de sédimentation sont couramment utilisées pour l'analyse des systèmes dispersés. La technique la plus simple, qui consiste à examiner la vitesse de dépôt des particules sous l'action de la pesanteur, n'est applicable que dans le domaine de grosseur de 100μ à 1μ . Pour les particules plus petites, il est nécessaire de faire appel à la force centrifuge. En effet, non seulement la durée du dépôt serait trop longue (de l'ordre de 24 heures pour des particules de 1μ), mais les résultats seraient faussés par

des effets secondaires, comme l'existence de courants de convection dûs aux variations de température, la floculation des particules et le mouvement brownien.

La grandeur mesurée par sédimentation est le diamètre sphérique équivalent, c'est-à-dire le diamètre de la sphère du même matériau qui a la même vitesse de chute que la particule de forme quelconque examinée.

5. 1. - Partie théorique.

5. 1. 1. - Sédimentation sous l'influence de la seule pesanteur.

Toutes les mesures de sédimentation reposent sur la loi de STOKES, selon laquelle la force de gravitation d'une particule sphérique dans un fluide est égale et de sens contraire à la résultante des forces de frottement.

Dans le cas de la sédimentation par pesanteur, le diamètre sphérique équivalent, exprimé en cm, se calcule par la relation :

$$D = \left[\frac{18 \eta h}{(d_1 - d_0) g t} \right] \frac{1}{2}$$

η viscosité du milieu en poises

h hauteur de sédimentation en cm

d_1 densité des particules

d_0 densité du milieu

g accélération de la pesanteur : 981 C G S

t durée du dépôt en secondes.

Pour que cette loi soit vérifiée, le système dispersé doit remplir un certain nombre de conditions dont nous rappellerons les principales :

- le volume du liquide est infiniment grand par rapport à celui de l'ensemble des particules solides ;
- les particules sont parfaitement sphériques, lisses et rigides ;
- la vitesse de chute est faible ;
- les particules ont une grosseur suffisante pour que leur

mouvement ne soit pas affecté par celui des molécules du milieu liquide ;

- les effets électriques entre les particules et le liquide sont négligeables ;

- le récipient doit être suffisamment large pour qu'il n'y ait aucune influence notable des parois.

Pour la plupart des pigments, plusieurs de ces conditions ne sont pas remplies . En particulier les particules sont rarement sphériques, ce qui nécessite l'introduction d'un facteur correctif ou "facteur de forme". Si on peut déterminer le facteur de forme, la loi de Stokes fournira un diamètre moyen, sinon on se contente de connaître le diamètre équivalent, par application de la formule précédente.

Les procédés expérimentaux sont relativement simples lorsqu'on examine la sédimentation sous l'influence de la pesanteur. Ils consistent à suivre la décantation par des mesures de poids, de concentration, de densité ou de transmission de la lumière.

Dans les méthodes différentielles, la mesure s'effectue en fonction du temps à un niveau déterminé de la hauteur de suspension. Dans les méthodes cumulatives, on détermine la quantité de produit dispersé demeurant au-dessus d'un certain niveau ou ayant franchi ce même niveau.

5. 1. 2. - Sédimentation par centrifugation.

Les principes et les conditions de validité sont les mêmes que pour la sédimentation sous l'influence de la pesanteur. Cependant, le remplacement dans la formule de Stokes de la constante g par une accélération $\omega^2 R$ croissante avec le rayon de centrifugation introduit une complication considérable. L'accélération subie au temps t par une particule donnée du système hétérodispersé dépend en effet, à la fois de la position au temps 0 et de la grosseur de cette particule.

La loi de STOKES, modifiée par SVEDBERG et NICHOLS (9) devient alors :

$$D = \left[\frac{18 \eta L \frac{x_2}{x_1}}{(d_1 - d_0) \omega^2 t} \right]^{1/2}$$

x_1 rayon de rotation en cm au point de départ de la particule
 x_2 " " " au point d'arrivée de la particule
 ω vitesse angulaire en radian/seconde.

Si on considère un système hétérodispersé dont la fonction de distribution en poids est $F(D)$, le poids total du matériau dispersé est représenté par :

$$P = \int_0^{\infty} F(D) dD,$$

$F(D) dD$ étant la fraction en poids des particules ayant un diamètre compris entre D et $D + dD$.

D'après ODEN (10), on peut diviser le matériau sédimenté après une centrifugation pendant le temps t en deux parties :

- Une partie dont le dépôt est complet, composée de particules de diamètre $D \gg D_m$, tel que :

$$D_m = \left[\frac{18 \eta L \frac{R}{S}}{(d_1 - d_0) \omega^2 t} \right]^{1/2}$$

R rayon de rotation de la limite inférieure de la dispersion

S rayon de rotation de la limite supérieure de la dispersion .

Le poids total de cette fraction est représentée par :

$$P_1 = \int_{D_m}^{\infty} F(D) dD$$

- Une deuxième partie dont le dépôt est partiel, composée de particules de diamètre $D < D_m$, dont on démontre (11) que le poids total est représenté par la relation :

$$P_2 = \int_0^{D_m} \frac{R^2}{R^2 - S^2} \left[1 - \frac{1}{e^{\frac{d_1 - d_0}{9\eta} \omega^2 D^2 t}} \right] F(D) dD$$

La différentiation de P par rapport au temps t, donnant la pente de la courbe : poids sédimenté en fonction du temps, de nombreux auteurs se sont efforcés d'obtenir une représentation graphique de la relation :

$$\int_0^{D_m} F(D) dD$$

qui est la distribution cumulative pondérale.

La mise au point de traitements mathématiques assez complexes, appliqués à des conditions opératoires bien définies a permis l'exploitation exacte de cette forme modifiée de la loi de Stokes (12). Les meilleurs résultats semblent être fournis par l'emploi de centrifugeuses à rotor cylindrique (4)(13)(14).

Un procédé récent utilise en particulier une centrifugeuse à disque (15) dans lequel la dispersion à examiner est introduite en marche au-dessus d'une solution support de sucrose. Une simplification importante des calculs provient de ce que toutes les particules sont soumises à la même accélération initiale.

Par contre, pour des centrifugeuses de type courant à tube cylindrique, seule une solution approchée est possible, en utilisant l'une des deux techniques suivantes :

- Hauteur de suspension variable et temps de centrifugation constant.
- Hauteur de suspension constante et temps de centrifugation variable.

Nous nous contenterons de décrire brièvement cette deuxième technique qui est précisément celle que nous avons appliquée.

5. 1.3. - Centrifugation pendant un temps variable d'une dispersion de hauteur constante.

Cette méthode, mentionnée par BROWN (12), MARTIN(16) et JACOBSEN et SULLIVAN (17) consiste à opérer sur une hauteur de suspension suffisamment petite pour que l'accélération puisse être considérée constante sur toute la distance de parcours des particules.

La loi de Stokes s'exprime alors par la relation :

$$D = \left[\frac{18 \eta h}{(d_1 - d_0) \omega^2 R t} \right]^{1/2} \quad (a)$$

R étant la distance constante de l'axe de rotation au niveau moyen de la dispersion.

Dans ce cas, la distribution cumulative pondérale d'un système hétérodispersé s'exprime sous la forme simplifiée :

$$\int_0^{D_m} F(D) dD = (1 - P) + t \frac{dP}{dt}$$

établie d'après la méthode des intersections tangentielles d'ODEN(10); P étant le poids total de la fraction sédimentée.

Cette relation est susceptible d'une représentation graphique simple en traçant la courbe représentant le pourcentage du produit sédimenté en fonction du temps (Figure 6).

Considérons alors les points suivants de l'axe des ordonnées:

O : origine

B : intersection avec cet axe de la tangente au point A de la courbe qui correspond au temps t et au diamètre D_m .

C : intersection avec cet axe de l'horizontale passant par A.

E : ordonnée correspondant à la sédimentation totale (100 %).

Comme nous l'avons vu précédemment, la fraction sédimentée au temps t comprend :

- d'une part toutes les particules de diamètre $D \gg D_m$ qui sont complètement éliminées de la dispersion.

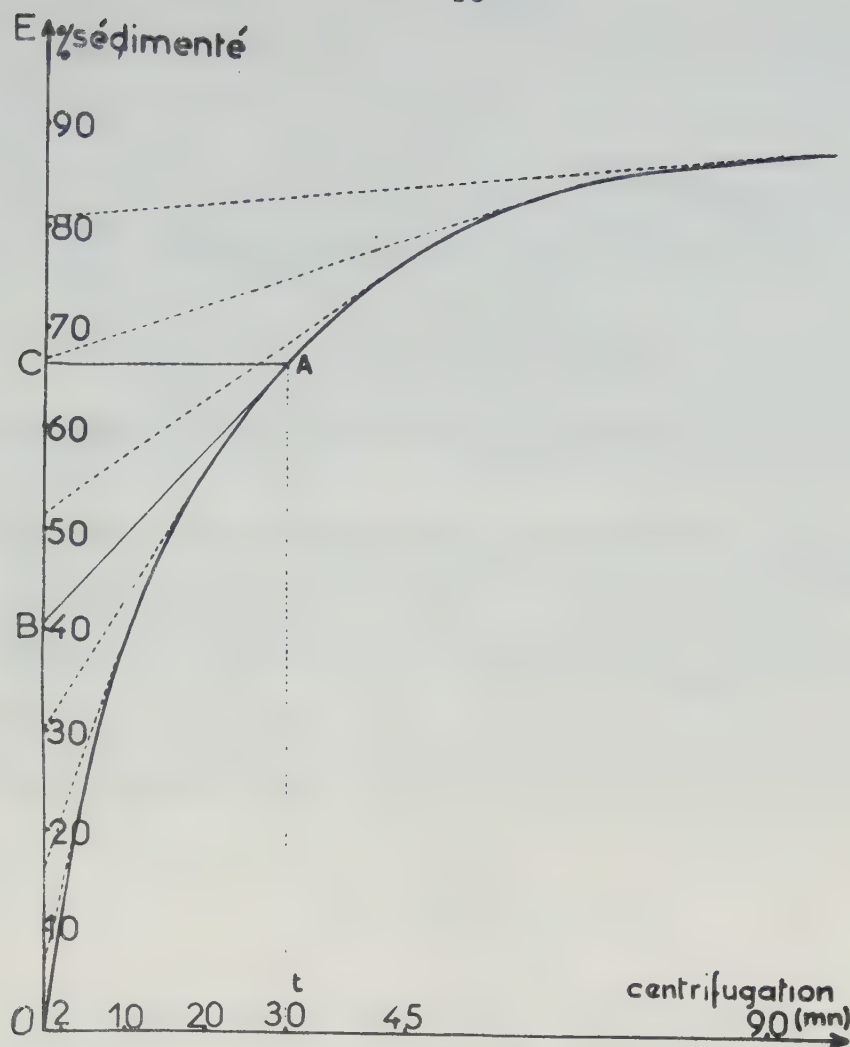


Figure 6

Méthode des interceptions tangentielles
(appliquée au Bleu Micracète R)

- d'autre part, une fraction incomplète de particules de diamètre $D < D_m$ dont le dépôt a été proportionnel au temps, qu'on peut représenter par:

$$B C = t \frac{d P}{d t}$$

$\frac{d P}{d t}$ étant la fraction de produit sédimenté par unité de temps, en négligeant les plus grosses particules déjà déposées. O B représente donc la première partie de la fraction sédimentée et B E, la fraction totale du produit composé de particules de diamètre $D < D_m$, c'est-à-dire :

$$\int_0^{D_m} F(D) d D$$

On vérifie bien que :

$$B E = O E - O C + B C = 1 - P + t \frac{d P}{d t}$$

5. 2. - Partie expérimentale.

La détermination de la répartition de grosseur consiste à effectuer les opérations suivantes :

- Tracer la courbe de sédimentation en fonction du temps de centrifugation.

- Mener la tangente à cette courbe correspondant à chaque essai de centrifugation et mesurer l'interception tangentielle.

- Etablir la distribution cumulative pondérale en calculant le diamètre équivalent des particules par la relation (a) page 32 , le pourcentage cumulé étant représenté par l'interception tangentielle.

5. 2.1. - Appareil.

Nous disposons d'une centrifugeuse Jouan à étoile, équipée d'un compte-tours, d'une minuterie et d'un frein électromagnétique. La vitesse, réglée par rhéostat, est mesurée par un manomètre étalonné sur les variations de pression à l'intérieur de la cuvette. Pour ajuster la vitesse avec plus de précision, nous avons branché la centrifugeuse aux bornes d'un alternostat.

La méthode exige une hauteur de suspension faible par rapport au rayon de rotation, ce qui limite le volume de dispersion à employer. Il y a donc intérêt à utiliser des tubes de grosse section. Nous avons choisi des pots en Pyrex de 100 cm³ à bouchon vissant dont le fond peut être considéré plat dans sa partie intérieure. Avec un volume de 5 cm³, la hauteur de dispersion était de 1 cm et le rayon moyen de rotation R de 12 cm.

Choix de la vitesse de centrifugation.

L'accélération centrifuge G peut s'exprimer en nombre de gravités g par la relation :

$$G = 11,2 \quad N^2 R$$

N vitesse en milliers de tours par minute ;

R rayon moyen de rotation.

La courbe de sédimentation en fonction du temps doit avoir un rayon de courbure suffisamment grand pour permettre un tracé correct des tangentes.

Après quelques essais préalables, la vitesse de centrifugation a été choisie la plus faible possible, généralement inférieure à 2000 tours/minute (537 g) afin de limiter l'élévation de température des dispersions. Malgré cette précaution il était tout de même nécessaire de faire une correction tenant compte de la diminution de viscosité due à l'échauffement des solutions acétoniques d'acétate de cellulose. On remédiait par ailleurs à la grande volatilité de l'acétone en utilisant des pots hermétiquement fermés.

5. 2. 2. - Mode opératoire.

L'utilisation des quatre pots de centrifugeuse nous permettait d'effectuer simultanément quatre granulométries. Il était cependant préférable de réserver l'un des pots au contrôle de la température. Les dispersions de pigments enrobés d'acétate de cellulose étaient préparées par simple agitation pendant 15 heures sur secoueuse. La concentration en pigment était limitée à 0,5 %. Les temps de centrifugation variant entre 2 et 100 minutes, étaient mesurés à 10 secondes près sans tenir compte des temps d'accélération et décélération (30 secondes pour chaque essai).

Les mesures proprement dites ont porté d'une part, sur la fraction sédimentée, d'autre part sur les grandeurs intervenant dans la formule de Stokes : densités de la solution acétonique et du pigment, viscosité de la solution.

Mesure de la fraction sédimentée.

A la fin de chaque centrifugation, les pots étaient laissés quelques minutes à température ambiante. Puis on prélevait à la pipette 1 cm³ de la partie supérieure de la dispersion, sur lequel on faisait les dilutions nécessaires à l'acétone.

Dans toutes les manipulations des dispersions centrifugées il était indispensable d'opérer avec grande précaution pour ne pas remettre en suspension la partie décantée. La fraction sédimentée était déterminée par la variation de densité optique de la dispersion selon le procédé décrit au chapitre précédent (1. 4. 2. 3.).

Mesure des densités.

Pigments.

La mesure de densité d'une poudre présente quelques difficultés en raison des occlusions d'air possibles. Aussi avons-nous préféré mesurer la densité des pigments sous forme compacte. Pour cela la poudre de pigment pur, séchée jusqu'à poids constant a été comprimée sous forme de pastilles de 1,5 cm de diamètre, sous une pression de 5,5 tonnes/cm². La densité de ces pastilles a été déterminée par la méthode du flacon dans l'eau à 25° C.

Pigment	Densité mesurée	Densité trouvée dans la littérature
Oxyde de titane (anatase)	3,85	3,84 - 3,9
Bleu d'Indanthrène	1,55	1,55 - 1,57
Dichloroindanthrène	1,59	1,60

Solutions acétoniques.

La densité des solutions acétoniques diluées d'acétate de cellulose que nous avons à centrifuger variait assez peu avec la concentration d'acétate et la température.

Ainsi à 25°, $d_0 = 0,785$ pour l'acétone pure,

" = 0,80 pour une solution à 2,3 g/100 cm³.

Ces densités étaient mesurées au picnomètre.

Mesure de la viscosité du milieu de dispersion.

Nous avons utilisé une série de viscosimètres capillaires d'Ostwald, pour lesquels la constante K a été déterminée à 25° C par l'eau distillée puis vérifiée par l'acétone purifiée, en utilisant

les valeurs de TIMMERMANS (18) :

	d_4^{25}	η^{25°
eau	0,997	0,00894
acétone	0,785	0,003075

Un dispositif déjà décrit (19) permet d'éviter l'évaporation de l'acétone en cours de mesure. Le viscosimètre est placé à l'intérieur d'un tube fermé par un bouchon rodé comportant un robinet à quatre voies. La partie supérieure du viscosimètre est mise en communication alternativement avec l'extérieur pour le remplissage du réservoir et avec l'intérieur du tube en position de mesure. Pour chaque granulométrie, nous avons déterminé la viscosité de la dispersion préalablement centrifugée environ 20 minutes à 2000 g, afin d'éliminer la presque totalité des particules. Nous avons par ailleurs vérifié par comparaison avec des solutions acétoniques de même concentration en acétate de cellulose que la présence des particules les plus fines n'amenait pas d'erreur supérieure à 1 %.

La viscosité des solutions d'acétate de cellulose diminuant rapidement lorsque la température augmente, nous avons dû faire une correction pour chaque mesure de diamètre équivalent. Pour cela, nous nous sommes reporté à une série d'abaques donnant directement la viscosité en fonction de la température entre 25 et 30° et de la concentration en acétate de cellulose.

5. 2. 3. - Application.

Nous donnons à titre indicatif la description d'un examen granulométrique par centrifugation de dispersions acétoniques de Bleu Micracète R et d'oxyde de titane anatase broyé.

Notre centrifugeuse ne permettant pas d'opérer en dessous de 1500 tours/minute (300 g), nous avons dû, dans le cas de l'oxyde de titane, ralentir la vitesse de sédimentation, en augmentant la viscosité du milieu.

La fraction sédimentée avec le temps de centrifugation, et la répartition cumulative pondérale sont données dans le tableau III et la figure 7.

Conditions expérimentales	Bleu Micracète R	TiO ₂ anatase
Concentration en pigment pur (g/100 cm ³)	0,135	0,2
Concentration en acétate (g/100 cm ³)	0,140	2,3
η^{25° (poises)	0,0038	0,063
d_1	1,55	3,85
d_0	0,790	0,80
N (milliers de tours/minute)	1,9	1,5
G	485	300

TABLEAU III.

Durée de cen- trifuga- tion (minutes)	Bleu Micracète R			TiO ₂ (anatase)		
	% sédi- menté	% cumu- latif	D éq. (μ)	% sédi- menté	% cumu- latif	D éq. (μ)
2	10,5	99	0,40	26	96	1,05
5	20	94	0,25	48	68	0,67
10	39,2	84	0,18	65	47	0,48
20	55,8	70	0,13	79	29	0,34
30	66,3	59	0,10	85	18	0,26
45	77,1	48	0,08	89	13	0,22
60	89	33	0,07	91,5	9	0,18
90	86,6	19	0,06			

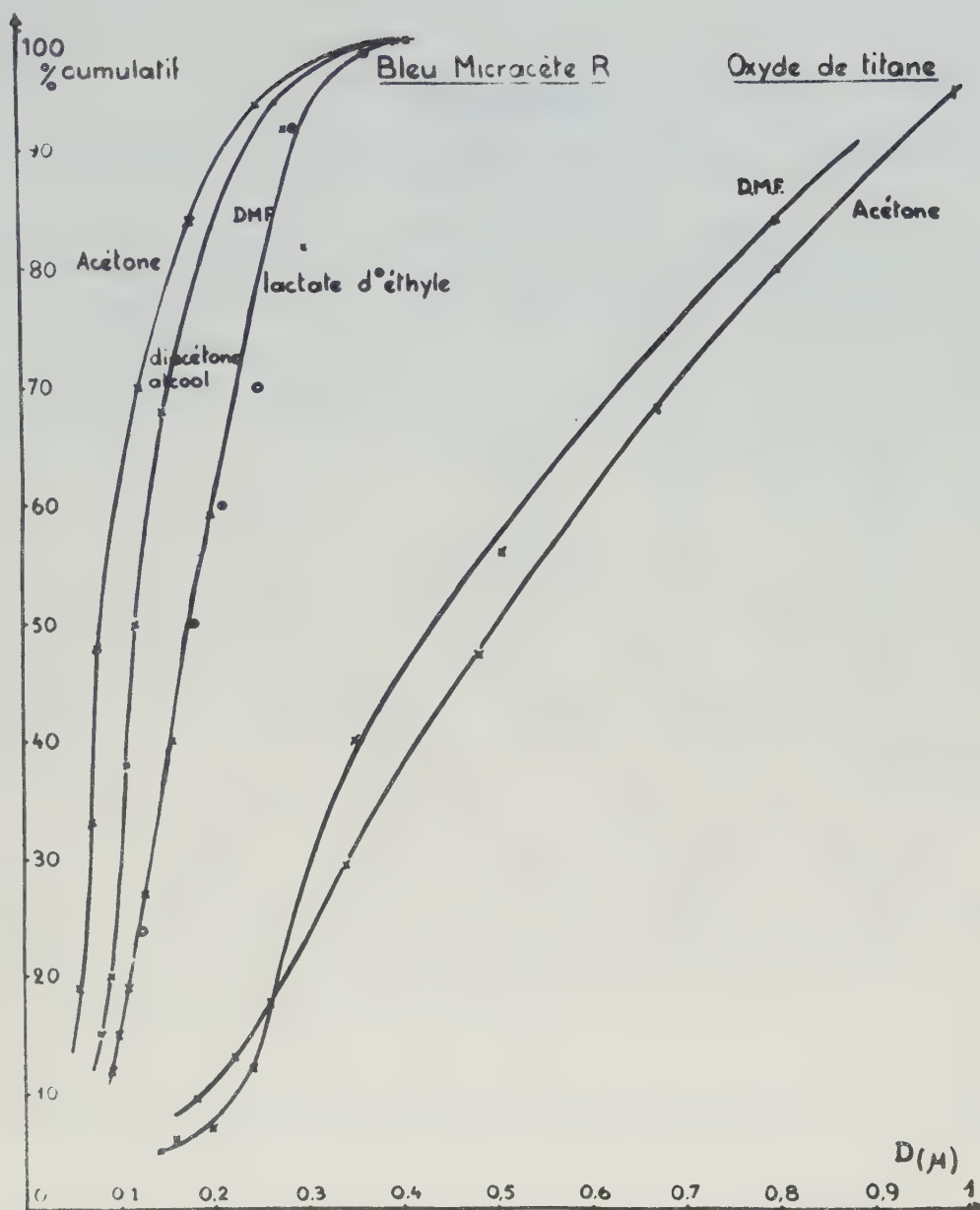


Figure 7

Répartition cumulative pondérale des
pigments de
Bleu Micracète R
TiO₂ (anatase)

5. 2.4. - Remarques.

Validité de la méthode.

Pour ces mesures, les solutions d'acétate de cellulose ont été assimilées à des liquides purs. Pour vérifier si la loi de Stokes est encore applicable, plusieurs granulométries ont été effectuées sur Bleu Micracète R à différentes concentrations. On constate (tableau IV) qu'aux erreurs d'expérience près, la distribution de grosseur caractérisée par le diamètre moyen géométrique d_g est indépendante de la concentration.

TABLEAU IV.

Centrifugation du Bleu Micracète R à différentes concentrations.

Concentration g/100 cm ³	Viscosité 25° (poise)	Densité 25 d ₄	Vitesse de centrifuga- tion Tours/min.	G	Diamètre moyen d _g (μ)
0,155	0,0033	0,790	1900	485	0,095
0,275	0,0038	0,790	1900	485	0,094
0,785	0,0058	0,791	2500	840	0,096
1,55	0,0107	0,794	3200	1375	0,097

Influence du milieu de dispersion sur la répartition de grosseur.

La répartition cumulative pondérale du Bleu Micracète R a été déterminée dans d'autres liquides dissolvant, comme l'acétone, l'acétate de cellulose.

Les résultats obtenus avec le diacétone-alcool, le diméthyl-formamide et le lactate d'éthyle sont représentés dans le tableau V et les courbes de la figure 7.

Comparés à l'acétone, ces 3 liquides donnent des répartitions de grosseur décalées vers les plus grosses particules. Le phénomène est inversé pour la dispersion de l'oxyde de titane dans le DMF. Ces exemples montrent que la distribution de grosseur est spécifique du milieu de dispersion.

TABLEAU V.

Répartition cumulative du Bleu Micracète R dans divers solvants.

Diacétone - alcool		Diméthyl-formamide		Lactate d'éthyle	
D (μ)	% cumulatif	D (μ)	% cumulatif	D (μ)	% cumulatif
0,39	99,5	0,41	99,5	0,37	98
0,17	94	0,28	94	0,29	92
0,19	80	0,20	59	0,25	70
0,15	68	0,16	40	0,21	60
0,12	50	0,13	27	0,18	50
0,11	38	0,11	19	0,16	44
0,09	20	0,10	15	0,14	33
0,08	15	0,09	12	0,12	24

Influence de la forme des particules.

Au microscope électronique, les particules de Bleu Micracète R apparaissent sous forme de bâtonnets plus ou moins réguliers pour lesquels le rapport des dimensions déterminé statistiquement sur microphotos est de 3,3.

BOIDO (20) a montré expérimentalement que la sédimentation de telles particules, de diamètre d et longueur l obéit à la loi de Stokes modifiée, du type :

$$d = \left[\frac{(1,552 + 10,82 \frac{d}{l}) \eta h}{(d_1 - d_0) g t} \right]^{1/2}$$

Cette relation nous a permis d'établir la distribution cumulative pondérale en fonction des deux dimensions d et l . Les courbes correspondantes se situent comme prévu de part et d'autre de la courbe établie en fonction du diamètre équivalent D . (Fig. 8).

En fonction de la longueur des particules nous avons d'autre part établi la distribution pondérale ou histogramme du pigment en divisant l'échelle des dimensions en 14 intervalles égaux. Chaque intervalle est représenté par sa valeur moyenne (Tableau VI - Figure 8).

TABLEAU VI.

Distribution pondérale du Bleu Micracète R suivant la longueur des particules

Limite de chaque classe (μ)	Valeur moyenne de chaque classe (μ)	Poids cumulatif (%)	Poids (%)
0 - 0,05	0,025	4	4
0,05 - 0,1	0,075	19	15
0,1 - 0,15	0,125	48	29
0,15 - 0,20	0,175	65	17
0,20 - 0,25	0,225	75	10
0,25 - 0,30	0,275	82	7
0,30 - 0,35	0,325	87	5
0,35 - 0,40	0,375	91	4
0,40 - 0,45	0,425	94	3
0,45 - 0,50	0,475	96	2
0,50 - 0,55	0,525	97	1
0,55 - 0,60	0,575	98	1
0,60 - 0,65	0,625	99	1
0,65 - 0,70	0,675	99,5	0,5

A partir de cette distribution, il nous sera possible de comparer les résultats obtenus avec deux techniques très différentes, la sédimentation par centrifugation et le comptage au microscope électronique.

6) Examen microscopique des pigments.

Les méthodes microscopiques sont les seules qui impliquent l'examen des particules individuelles. Elles fournissent une indication précise de la taille moyenne, de la forme et de la distribution en nombre des particules.

Mais pour que les résultats aient une signification statistique valable, la mesure doit porter sur un grand nombre de particules. Il faut également remarquer qu'il est difficile de caractériser une particule de forme irrégulière par une dimension linéaire.

Enfin, les résultats donnés sous forme d'une distribution en nombre présentent dans la plupart des applications industrielles moins d'intérêt qu'une distribution pondérale.

Pour ces raisons la microscopie est surtout utilisée comme méthode de référence servant à étalonner les autres techniques de granulométrie.

6. 1. - Microscope optique.

Le microscope optique ne commence à être utilisable que pour apprécier des diamètres de particules supérieures à $0,7 \mu$. En dessous de cette limite, le pouvoir de résolution est limité par les phénomènes de diffraction. Pour les pigments qui nous concernaient, le microscope optique ne pouvait donc servir qu'à déterminer la grosseur des agglomérats. Pour cela la technique la plus commode nous a semblé être l'utilisation d'un micromètre oculaire préalablement étalonné sur un micromètre objet pour un grossissement donné. Par microphotographie ce micromètre oculaire est photographié en même temps que l'échantillon (21).

Pour examiner un pigment dispersé en milieu acétonique il suffisait de déposer une goutte de dispersion diluée sur une lame de microscope. Après évaporation de l'acétone, les particules étaient incluses dans un film très mince d'acétate de cellulose.

Observées avec un microscope ZEISS-OPTON à des grossissement de 1000 à 1500, les particules de Bleu M'cracète R apparaissaient sous une forme oblongue de l'ordre du micron. Mais le manque de netteté des contours ne permettait pas de préciser s'il s'agissait d'agglomérats ou de particules élémentaires rapprochées.

6. 2. - Microscope électronique.

Le microscope électronique a considérablement augmenté les possibilités d'étude des pigments.

Son domaine d'utilisation s'étend de 1μ environ jusqu'à la limite du pouvoir séparateur soit 10 à $100 \text{ \AA}$ suivant les appareils. Certains auteurs comme TILLEARD et SMITH (22) l'utilisent même pour des grossissements inférieurs à 1000 car il révèle beaucoup plus de détails que le microscope optique.

Le microscope électronique présente cependant moins d'intérêt pour les pigments organiques que pour les pigments minéraux, car en l'absence d'atome lourd dans la molécule, le pigment organique est davantage transparent au faisceau électronique. Il en résulte une moins bonne qualité de l'image dans le contraste et le détail. De plus, certaines transformations physiques sont susceptibles de se produire sous l'influence du bombardement électronique. Ceci a été vérifié en particulier pour le Bleu d'Indanthrène qui se présente sous deux formes chimiquement identiques, mais polymorphes (23) :

- une forme de teinte bleue, très stable, composée de particules de quelques centaines de μ ,

- une forme de teinte rouge, métastable, qui vire au bleu par irradiation électronique, vraisemblablement sous l'effet thermique. Les particules sont des microcristaux d'environ 50 Å.

Le colorant industriel se présentant sous la forme stable, nous n'avons pas eu l'occasion d'observer ce phénomène de dimorphisme.

6. 2. 1. - Appareil.

Nous avons eu à notre disposition un microscope électronique PHILIPS, de pouvoir séparateur 50 Å. Suivant l'opacité du produit à observer et l'épaisseur du film, on peut opérer sous une tension variant de 40.000 à 100.000 volts et avec des grossissements atteignant 60.000. Une caméra placée dans le tube entre la lentille projecteur et l'écran prend des microphotos dans un rapport de grossissement de 1/4 par rapport à l'observation visuelle.

Deux onglets dont l'un est mobile, permettent d'introduire dans le champ d'observation ou sur la microphoto, une longueur de référence que l'on choisit généralement égale à 1 μ .

6. 2. 2. - Montage des échantillons.

La préparation des échantillons est une opération assez délicate. En pratique, les particules sont soit déposées sur une membrane très fine ou incorporées dans cette membrane. Les membranes doivent être très fines (de quelques centaines d'Å)

sinon elles présentent un trop grand obstacle aux électrons et se déforment puis se déchirent sous l'action combinée du vide et de l'effet thermique.

On les prépare le plus souvent à partir de solutions diluées de procélloïdine (nitrate de cellulose) dans l'acétate d'amyle ou de formvar (chlorure de polyvinyle) dans le chlorure d'éthylène (24).

Nous avons préféré utiliser l'acétate de cellulose, afin d'observer les particules de pigments dans leur milieu de dispersion effectif.

En nous inspirant de la méthode décrite par SCHUSTER et FULLAM (25), nous avons réussi à incorporer du Bleu d'Indanthrène et de l'anatase dans des films très fins d'acétate de cellulose en opérant de la façon suivante :

Dans un pèse-filtre, nous ajoutons à 10 cm³ d'une solution à 0,05 % d'acétate de cellulose dans l'acétone une goutte de dispersion diluée du pigment. Après agitation, 3 à 5 gouttes sont étalées sur une lame de microscope très propre, qu'on introduit aussitôt dans une boîte de Piétri, dont l'atmosphère est saturée d'acétone. L'évaporation du solvant ainsi ralentie évite l'obtention de films poreux qui seraient inutilisables en microscopie électronique. Après quoi, au moyen d'une épingle, le film est découpé en petits carrés, gratté sur les bords de la lame et décollé par immersion dans l'eau. Dans ce but, la lame, inclinée à 45° est enfoncée lentement dans l'eau d'un cristalliseur. Le porte-objet qui est, pour le microscope PHILIPS une lamelle d'argent fendue en son milieu sur une longueur de 1 mm, est plongé à l'aide d'une pince sous le fragment de film choisi. Puis il est retiré de l'eau en entraînant la membrane qu'on laisse sécher à température ambiante avant examen. Les membranes ainsi préparées étaient suffisamment résistantes à condition de n'augmenter que lentement l'intensité du faisceau électronique et le grossissement.

6. 2. 3. - Application - Détermination de la répartition de grosseur en nombre du Bleu Micracète R.

A partir de différents échantillons de ce pigment, on a tiré une dizaine de photos au grossissement de 20 ou 30.000 (Figure 9). Le contour des particules incorporées dans le film d'acétate apparaît

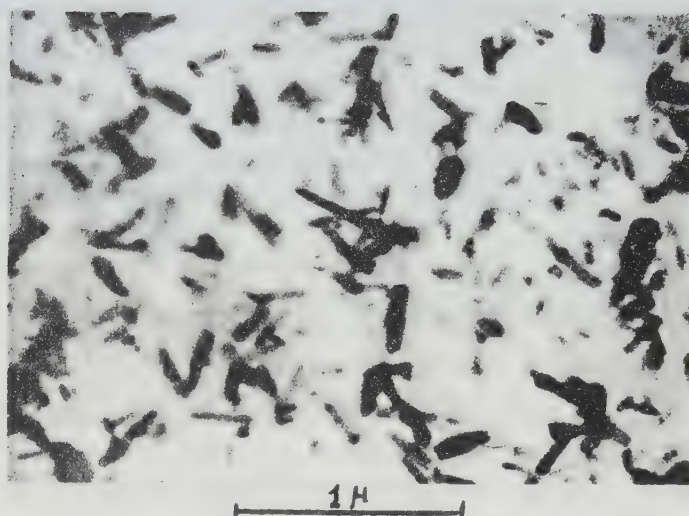


Figure 9

Bleu Micracète R G = 30.000

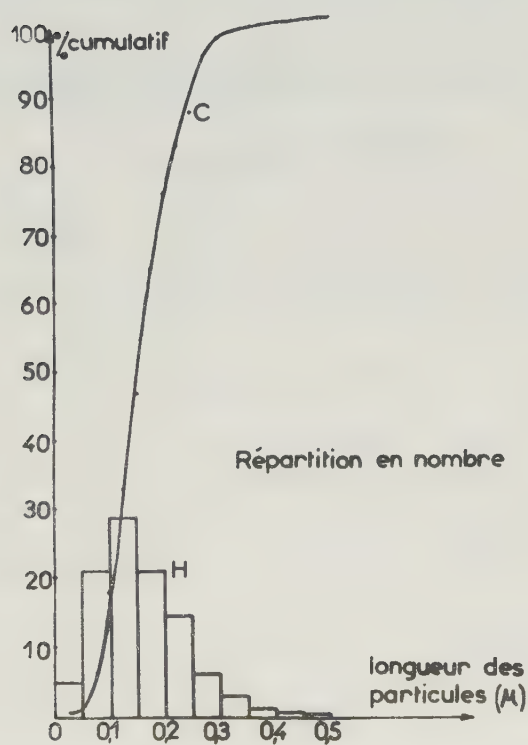
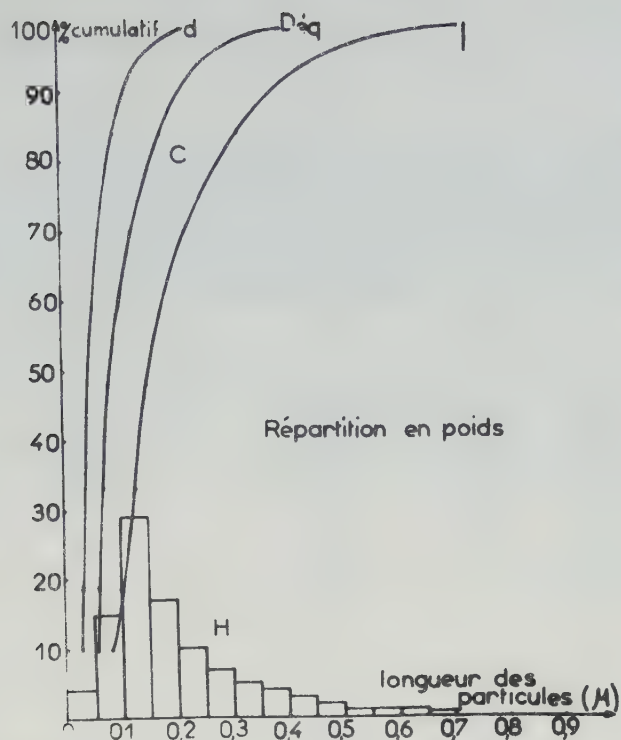
légèrement diffus. Leur forme est celle de bâtonnets d'une longueur inférieure à $0,5 \mu$.

Pour établir une distribution en nombre qui soit représentative, il est nécessaire de compter un nombre important de particules prises au hasard sur différents clichés. De même que pour la répartition pondérale il existe deux formes de présentation des résultats :

- Une forme différentielle : la courbe de fréquence représente le nombre relatif de particules dans chaque intervalle de classe (histogramme).
- Une forme intégrale : la courbe cumulative correspondante représente la fraction du nombre total de particules ayant un diamètre inférieur ou supérieur à celui indiqué.

Cette deuxième forme qui s'obtient facilement à partir de la première, est plus facile à exploiter par l'analyse statistique.

Dans le tableau VII et la figure 10 sont donnés l'histogramme et la distribution cumulative de fréquence de 1000 particules de Bleu Micracète R, divisées en 10 intervalles de classes et mesurées dans leur plus grande dimension.



Figures 8 et 10

Répartitions cumulatives en poids et en nombre des particules du Bleu Micracète R.

TABLEAU VII.

Limites de chaque classe (μ)	Valeur moyenne de chaque classe (μ)	Fréquence (%)	Fréquence cumulative (%)
0 - 0,05	0,025	4,5	4,5
0,05 - 0,10	0,075	21,0	25,5
0,10 - 0,15	0,125	28,8	54,3
0,15 - 0,20	0,175	20,8	75,1
0,20 - 0,25	0,225	14,3	89,4
0,25 - 0,30	0,275	6,0	95,4
0,30 - 0,35	0,325	3,0	98,4
0,35 - 0,40	0,375	1,0	99,4
0,40 - 0,45	0,425	0,4	99,8
0,45 - 0,50	0,475	0,2	100

7) Application de l'analyse statistique (26)(27).

7. 1. - Partie théorique.

Dans les exemples qui précèdent, les résultats obtenus par centrifugation et par microscopie électronique sont représentés par des courbes de répartition de grosseur en poids ou en nombre dissymétriques (Fig. 8 et 10 - C, répartition cumulative - H, histogramme). Une courbe de répartition symétrique en forme de cloche représente en effet le type de distribution idéale mais qu'on a peu de chances de rencontrer dans les dispersions de produits industriels. Une fonction de répartition symétrique suit la loi normale de GAUSS. Il lui correspond une fonction intégrale dite de probabilité cumulative, représentée par une courbe en S, possédant un centre de symétrie, connue sous le nom de courbe de GALTON. Par un artifice graphique, il est possible de transformer cette courbe en S en une droite, dite droite de HENRY. Afin d'éviter des calculs fastidieux, il existe dans le commerce des diagrammes de probabilité dont les ordonnées sont graduées en probabilité cumulative, exprimée généralement sous forme de pourcentage et les abscisses en valeurs linéaires ou logarithmiques. Dans ce deuxième système de coordonnées, il est même possible, grâce aux transformations de HATCH et CHOATE (28), de représenter par une droite une distribution qui ne serait pas normale mais suivrait une loi log-normale, c'est-à-dire que le logarithme de la taille des particules est distribué suivant une loi normale.

L'intérêt de ces diagrammes de probabilité est qu'ils permettent de déterminer très simplement, sans aucun calcul, les paramètres caractéristiques de toute fonction de répartition : le diamètre moyen et l'écart standard, ce deuxième paramètre caractérisant l'uniformité des particules et leur dispersion autour du diamètre moyen.

Pour une distribution suivant la loi normale le diamètre moyen arithmétique d_a des particules et l'écart standard arithmétique σ_a sont donnés par les relations :

$$d_a = \frac{\sum n d}{\sum n} \quad \text{et} \quad \sigma_a = \left(\frac{\sum [n (d-d_a)^2]}{\sum n} \right)^{1/2}$$

n étant le nombre ou le poids des particules de diamètre d .

Pour une distribution suivant la loi log-normale, on substitue aux paramètres le logarithme de leur valeur.

d_g , diamètre moyen géométrique et σ_g l'écart standard géométrique sont définis par :

$$\log d_g = \frac{\sum (n \log d)}{\sum n} \quad \text{et} \quad \log \sigma_g = \left(\frac{\sum [n (\log d - \log d_g)^2]}{\sum n} \right)^{1/2}$$

En utilisant les diagrammes de probabilité arithmétique ou logarithmique suivant le cas, le diamètre moyen est donné par la valeur de l'abscisse au point d'intersection de la droite de HENRY avec la droite d'ordonnée 50 %.

Quant à l'écart standard, il est démontré que pour une répartition normale, 68,26 % des valeurs sont dans l'intervalle $\pm \sigma$ autour de la moyenne. L'écart standard arithmétique σ_a lu sur papier de probabilité arithmétique est la différence des diamètres lus aux niveaux 50 % et 15,87 % des probabilités totales (ou bien 84,13 % et 50 %). L'écart standard géométrique σ_g lu sur papier de probabilité logarithmique est le rapport de ces mêmes valeurs.

7. 2. - Exploitation des résultats par méthode graphique.

Lorsque, pour une dispersion donnée, on a établi un

histogramme en poids ou en nombre ou, de préférence, la répartition cumulative correspondante, il est donc tout indiqué de déterminer par la méthode graphique précédente si la distribution des particules suit l'une des lois : normale ou log-normale .

Selon la plupart des auteurs, les produits obtenus par un procédé chimique, condensation ou précipitation, suivent assez bien la loi normale. Par contre, la loi log-normale s'appliquerait correctement à la plupart des dispersions soumises à un procédé de broyage.

Application au Bleu Micracète R .

On vérifie ainsi que les répartitions en poids et en nombre de ce pigment suivent assez bien la loi log-normale , car sur diagramme de probabilité logarithmique, les courbes correspondantes sont assimilables à des droites, à partir desquelles on peut déterminer les paramètres (tableau VIII - figure 11).

TABLEAU VIII.

Méthode de mesure	Répartition	$d_g (\mu)$	$\sigma_g (\mu)$	$S_p (m^2/g)$
Centrifugation	en poids (1)	0,17	1,7	20,1
"	en poids (2)	0,095(D_{eq})	1,8	37,2
Microscope électronique	en nombre(3)	0,13	1,6	13,2
"	en poids (4)	0,25	1,6	13,2

Le diamètre standard indiqué correspond à la plus grande dimension des particules sauf pour le deuxième chiffre qui est le diamètre équivalent D_{eq} .

Une des propriétés les plus intéressantes de la loi log-normale est que si la distribution en nombre est log-normale , la distribution en poids l'est également avec le même écart géométrique standard (29). Cette condition implique que les deux droites correspondantes doivent être parallèles.

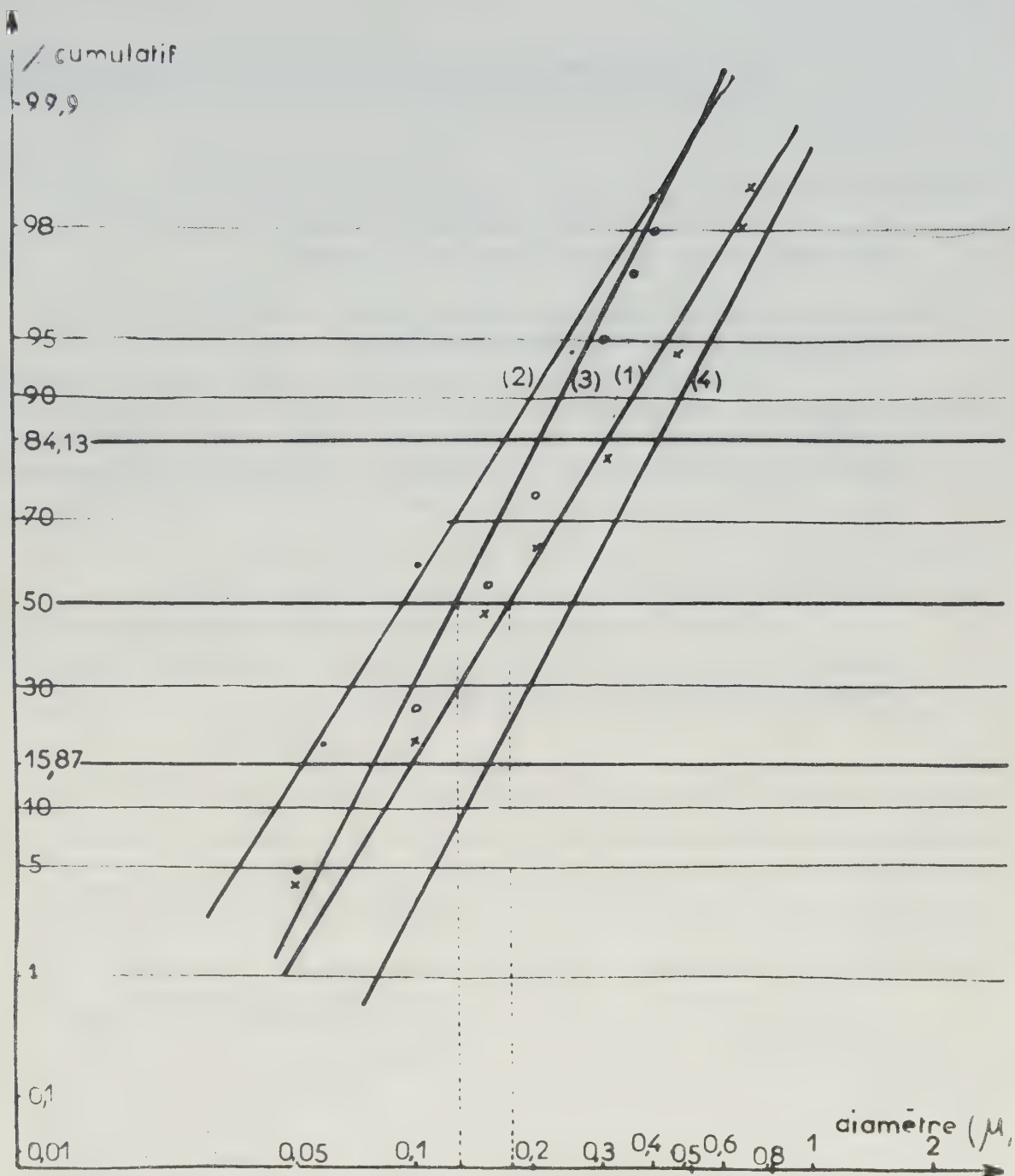


Figure 11

Répartitions log-normales du Bleu Micracète R :

- (1) en poids, par centrifugation (longueur des particules)
- (2) en poids, par centrifugation (diamètre équivalent)
- (3) en nombre, par microscopie électronique (longueur des particules)
- (4) en poids, calcul à partir de (3). (longueur des particules).

Le diamètre moyen géométrique en poids d'_g peut être calculé à partir des paramètres de la distribution en nombre par la relation :

$$\text{Ln } d'_g = \text{Ln } d_g + 3 \text{ Ln}^2 \sigma_g,$$

qui s'écrit en passant au logarithme décimal :

$$\log d'_g = \log d_g + 6,908 \log^2 \sigma_g$$

Appliquée au pigment considéré, cette formule fournit une distribution en poids représentée sur la figure 11 par une droite (4) parallèle à celle de la distribution en nombre (3). On remarque que cette distribution (4) est sensiblement plus grossière que les autres distributions en poids (1) et surtout (2).

Surface spécifique.

A partir des paramètres d'une distribution log-normale en nombre ou en poids, la surface spécifique se calcule d'après les transformations d'HATCH et CHOATE :

$$\log S_p = \log \frac{\alpha_S}{\alpha_V \rho} - \log d_g - 5,757 \log^2 \sigma_g$$

$$\text{et} \quad \log S_p = \log \frac{\alpha_S}{\alpha_V \rho} - \log d'_g + 1,151 \log^2 \sigma_g$$

ρ densité du matériau dispersé,

α_S et α_V facteurs de forme de surface et de volume qui, par exemple, pour une particule sphérique sont les suivants :

$$\alpha_S = \frac{S}{d^2} = \pi$$

$$\alpha_V = \frac{V}{d^3} = \frac{\pi}{6}$$

Pour une particule donnée, ces facteurs peuvent se calculer à partir de la forme géométrique (34). Ainsi en assimilant les particules du Bleu Micracète R à des bâtonnets parallélépédiques, dont le rapport des dimensions est de 3,3, on a :

$$\frac{\alpha_S}{\alpha_V} = 4,6$$

En prenant ρ égal à 1,55, on obtient les valeurs correspondantes de la surface spécifique (Tableau VIII).

7. 3. - Comparaison des résultats obtenus par sédimentation et microscopie électronique.

Si la microscopie électronique est prise comme méthode de référence, la méthode par centrifugation sous-estime la grosseur des particules. A notre avis, cet écart peut s'expliquer par les raisons suivantes :

- 1°/ - La loi de STOKES corrigée en fonction de la forme des particules que nous avons utilisée n'est pas entièrement vérifiée par les dispersions acétoniques de Bleu Micracète R.
- 2°/ - Des erreurs expérimentales sont inévitables, notamment :
 - sur la mesure turbidimétrique de la concentration en colorant dispersé,
 - sur le tracé des tangentes à la courbe de sédimentation.
- 3°/ - Les particules de pigment présentent vraisemblablement un degré de dispersion supérieur dans l'acétone à celui que l'on observe après incorporation à un film d'acétate de cellulose. Le microscope électronique révèle en effet la présence de particules plus ou moins agglomérées qui, mesurées sous cette forme ont conduit à une surestimation de la grosseur réelle.

Dans la suite de ce travail, nous réaliserons des dispersions de pigment dont la forme des particules pourra varier avec la méthode de préparation. La répartition en poids sera simplement représentée en fonction du diamètre de STOKES, ce qui entraînera un écart encore plus important avec les résultats obtenus par microscopie.

CONCLUSIONS.

Parmi les différentes méthodes de détermination des grosseurs de particules que nous avons expérimentées, la sédimentation par centrifugation nous semble la plus valable en raison des avantages suivants :

- Elle permet de mesurer les particules de pigment dans leur état réel de dispersion en milieu acétonique.
- son exécution est relativement simple et les résultats obtenus sont facilement exploitables par l'analyse statistique.

Il aurait été sans doute intéressant de faire la comparaison avec deux autres techniques également applicables en milieu dispersé : le comptage des particules au Compteur Coulter dont nous avons décrit le principe de fonctionnement et un test industriel de filtrabilité appliqué sur collodion acétonique dilué d'acétate de cellulose contenant moins de 1 % de pigment. La vitesse de colmatage d'une garniture filtrante standard, sous pression constante, fournit des renseignements comparatifs et exploitables industriellement sur la taille moyenne des particules de pigment.

DEUXIEME PARTIE

PREPARATION DES DISPERSIONS
DE PIGMENTS
EN MILIEU ACETONIQUE.

Dans tous nos essais, nous nous sommes volontairement limité à la préparation de dispersions de pigments dans l'acétone en présence d'acétate de cellulose pour les raisons suivantes :

1°/ - Puisqu'il était nécessaire de stabiliser les dispersions par un colloïde protecteur, il était tout indiqué de choisir un polymère soluble dans l'acétone tel que l'acétate de cellulose. D'autres produits tels que le nitrate de cellulose qui a été préconisé pour stabiliser des dispersions colloïdales de métaux dans l'acétone (30) donneraient vraisemblablement aussi satisfaction.

2°/ - Nous avons adopté l'acétate de préférence pour nous trouver dans les conditions pratiques de la pigmentation dans la masse de l'acétate de cellulose. Il devient alors évident que la préparation de dispersions de pigments dans l'acétone et l'incorporation du pigment à l'acétate sont à considérer comme des opérations équivalentes.

En effet, par simple agitation dans l'acétone, du mélange intime acétate-pigment, l'acétate se dissout en libérant les particules de pigment sous leur état de division initial.

Inversement, il est facile d'obtenir le mélange pigment - acétate de cellulose par précipitation de la solution acétonique par un non-solvant comme l'eau. Le pigment se trouve incorporé dans l'acétate de cellulose en conservant pratiquement le degré de dispersion qu'il présentait dans l'acétone. Ce principe est d'ailleurs tout à fait général et reste valable pour tout système pigment-polymère-solvant. Ses multiples applications font l'objet de très nombreux brevets relatifs à la coloration des polymères ainsi qu'à la fabrication des peintures, laques et vernis.

Selon les cas et surtout pour des raisons de facilité d'emploi, les proportions des deux constituants, polymères et pigments peuvent être très variables. Certains brevets (31)(32) proposent de mélanger 2 à 5 % de résine de façon qu'il y ait simplement formation d'un film monomoléculaire sur les particules du pigment. D'une façon générale, on estime que la quantité de polymère optimum doit être inversement proportionnelle à la grosseur de particules (33). Dans la plupart des applications industrielles, on a généralement intérêt à utiliser des mélanges les plus riches possibles en pigment de façon à offrir le pouvoir tinctorial maximum sous l'encrembrement minimum.

Dans nos essais, nous chercherons dans la mesure du possible à réaliser des mélanges à parties égales d'acétate de cellulose et de pigment qui semblent les plus fréquents dans la pratique.

Les méthodes de préparation des dispersions sont généralement classées en deux groupes :

- les méthodes mécaniques ;
- les méthodes chimiques de condensation ou de précipitation.

Ces deux types de méthodes que nous utiliserons séparément et parfois simultanément, feront l'objet des deux chapitres qui suivent.

Pour évaluer l'efficacité de chaque procédé expérimenté, on déterminera par la méthode de centrifugation, la distribution de grosseur de la dispersion obtenue dans l'acétone. La méthode graphique nous permettra ensuite de vérifier si la distribution suit l'une des lois normale ou log-normale, auquel cas il sera possible de caractériser la dispersion par le diamètre standard des particules.

L'influence des agents tensio-actifs sur les qualités de la dispersion ne sera envisagée que dans la troisième partie de ce travail.

CHAPITRE . I.

METHODES MECANIQUES.

Seront englobés dans ce groupe les résultats que nous avons obtenus en utilisant soit les broyeurs à billes, soit les ultrasons.

1) - Broyage en milieu liquide.

Le broyage d'un pigment a surtout pour effet de ramener, plus ou moins complètement, les agglomérats et agrégats à l'état de particules primaires. Il est en effet peu vraisemblable que ces dernières puissent être modifiées par une telle action mécanique sauf lorsqu'au lieu de présenter une forme sphérique, elles

sont constituées par des aiguilles fragiles. Celles du pigment bleu de phthalocyanine par exemple, peuvent être réduites par broyage à une valeur limite, fonction du matériel utilisé et des conditions de travail, mais c'est là un cas assez exceptionnel.

1. 1. - Broyeurs à billes.

Le broyeur à billes est certainement l'appareil de dispersion sinon le plus efficace, du moins le plus simple. L'opération de broyage est cependant d'une grande complexité au point de vue théorique en raison du très grand nombre de facteurs qui interviennent ; il est, de plus, difficile de réunir toutes les conditions requises pour que soit assuré le maximum d'efficacité.

Sans entrer dans le détail de la technique elle même , nous citerons les principales de ces conditions (34)(35):

- Billes d'un matériau aussi dense et aussi dur que possible, forme sphérique, grosseur uniforme et aussi faible que le permettent les autres conditions.

- Viscosité de la dispersion élevée tout en permettant une mobilité suffisante pour que les billes puissent exécuter une chute en cascade.

- Vitesse de rotation du broyeur réglée d'après la viscosité de la dispersion entre 50 et 65 % de la vitesse critique de centrifugation.

- Charge en billes située entre 40 et 55 % du volume total, soit 25 à 35 % si l'on tient compte du vide.

- Charge de dispersion telle que les billes soient juste recouvertes, ce qui représente environ 20 à 30 % du volume total.

Signalons enfin que, toutes choses égales par ailleurs , l'efficacité croît avec le diamètre du broyeur, de sorte que les résultats ne sont pas transposables de l'essai de laboratoire à l'opération industrielle.

Nous avons disposé pour nos essais de deux types de broyeurs à billes de laboratoire dont la rotation était assurée par un agitateur à rouleaux :

- Une jarre de porcelaine de 5 litres avec billes de porcelaine sphéroïdes, de diamètre 15-20 mm, fermée par un

couvercle à l'aide d'un joint de caoutchouc vulcanisé.

- Une série de flacons en polyéthylène de 500 cm³ à bouchon vissant avec billes sphériques en corindon de diamètre 12 mm.

Le premier broyeur demandait, pour fonctionner dans de bonnes conditions, des quantités de pigment relativement importantes. Il nous a servi à faire des essais comparatifs en opérant dans des conditions identiques dans chaque cas, mais qui n'étaient pas les meilleures. Nous avons utilisé le deuxième type de broyeur pour faire un broyage plus poussé, en nous plaçant dans les conditions requises exposées ci-dessus.

Les conditions de broyage citées précédemment étant fixées, le degré de dispersion qu'il est possible d'obtenir dépendait de la granulométrie initiale du pigment, du milieu de dispersion et de la durée de broyage.

1. 2. - Granulométrie des produits de départ.

La granulométrie des produits de départ a été grossièrement déterminée par sédimentation dans l'acétone en présence d'acétate de cellulose. Pour cela, on a introduit dans un flacon à col rodé de 250 cm³ :

- 100 cm³ d'acétone
- 1,5 g de pigment
- 0,5 g d'acétate de cellulose.

Après une simple agitation de 2 heures sur secoueuse, le flacon était maintenu à l'abri des vibrations et des changements de température. On a effectué des prélèvements de 1 cm³ à la partie supérieure de la dispersion de plus en plus espacés au fur et à mesure de la sédimentation jusqu'à l'obtention de la grosseur équivalente de 1μ , ce qui demandait une dizaine d'heures pour l'oxyde de titane, une vingtaine pour le Bleu d'Indanthrène. Le domaine inférieur à 1μ a été exploré par centrifugation. La répartition cumulative pondérale a été établie par la méthode des interceptions tangentielles décrite précédemment.

Les répartitions ainsi déterminées figurent dans le tableau IX.

TABLEAU IX.

Diamètre équivalent (μ)	Pourcentage cumulatif pondéral		
	Bleu Solanthrène R S 100 %	Bleu Solanthrène double pâte fine	Oxyde de titane Anatase
100	98	100	100
50	94	96	98
25	89	92	95
10	81	86	90
5	63	78	80
1	55	65	65
0,7	40	44	48
0,5	22	30	32
0,3	8	15	16
0,2	4	10	10

On voit donc que les trois pigments présentent une répartition assez voisine, caractérisée par :

- la présence d'agglomérats d'une grosseur supérieure à 50μ ,
- et une proportion déjà importante de particules inférieures à 1μ qui pourrait résulter de l'agitation préalable à la sédimentation .

De telles répartitions s'écartent énormément de la loi log-normale. Nous n'avons pas déterminé leurs paramètres, le diamètre standard étant supérieur à 1μ .

1. 3. - Influence du milieu de broyage.
Mélange acétone - eau.

Nos essais ont consisté en deux séries de broyages :

- l'une dans l'acétone pure,
- l'autre dans le mélange acétone-eau 50/50 en poids.

Le deuxième procédé est un exemple d'une technique préconisée pour la fabrication des mélanges-maîtres (36) et qui consiste à remplacer une partie du solvant du polymère par un deuxième constituant miscible au premier, mais qui ne dissout pas ce polymère. En fait, ce deuxième constituant est généralement l'eau.

La proportion du mélange doit être telle que le polymère ne soit pas dissout, mais fortement gélifié.

La supériorité de ce procédé de broyage proviendrait du fait que les particules sont enrobées de polymère gonflé au fur et à mesure de la démolition des agrégats et se trouvent protégées contre un effet de réagglomération ultérieure. Pour une concentration en acétate de 5 à 10 %, on a vérifié que cette composition optimale des mélanges acétone-eau est approximativement de 50/50 en poids.

1. 3.1. - Mode opératoire.

Les pigments ont été soumis à des broyages pendant 24, 48 et 72 heures, en utilisant des broyeurs de petite capacité, chargés de la façon suivante :

- | | |
|--|---|
| - 1°) dans l'acétone | 300 g de billes
8 g de pigment sec
8 g d'acétate de cellulose
100 g d'acétone soit 125 cm ³ ; |
| - 2°) dans le mélange
acétone - eau | 300 g de billes
8 g de pigment
8 g d'acétate de cellulose
50 g d'acétone
50 g d'eau distillée |

Pour le broyage de la pâte aqueuse, on a tenu compte de l'apport en eau de l'échantillon.

Après chaque essai, on a déterminée la granulométrie par centrifugation sur un échantillon de poudre obtenu par évaporation de l'acétone et séché une heure à 110°. Dans le cas du broyage dans le mélange acétone-eau, on ajoutait 100 cm³ d'eau à la dispersion pour précipiter l'acétate de cellulose dans lequel se rassemblait la totalité du pigment. Les résultats de ces différents essais sont donnés dans le tableau X et les figures 12 et 13.

Ces différentes distributions de grosseurs suivent assez bien la loi log-normale, ce qui nous a permis de déterminer le diamètre moyen géométrique d_g en utilisant les diagrammes de probabilité logarithmique.

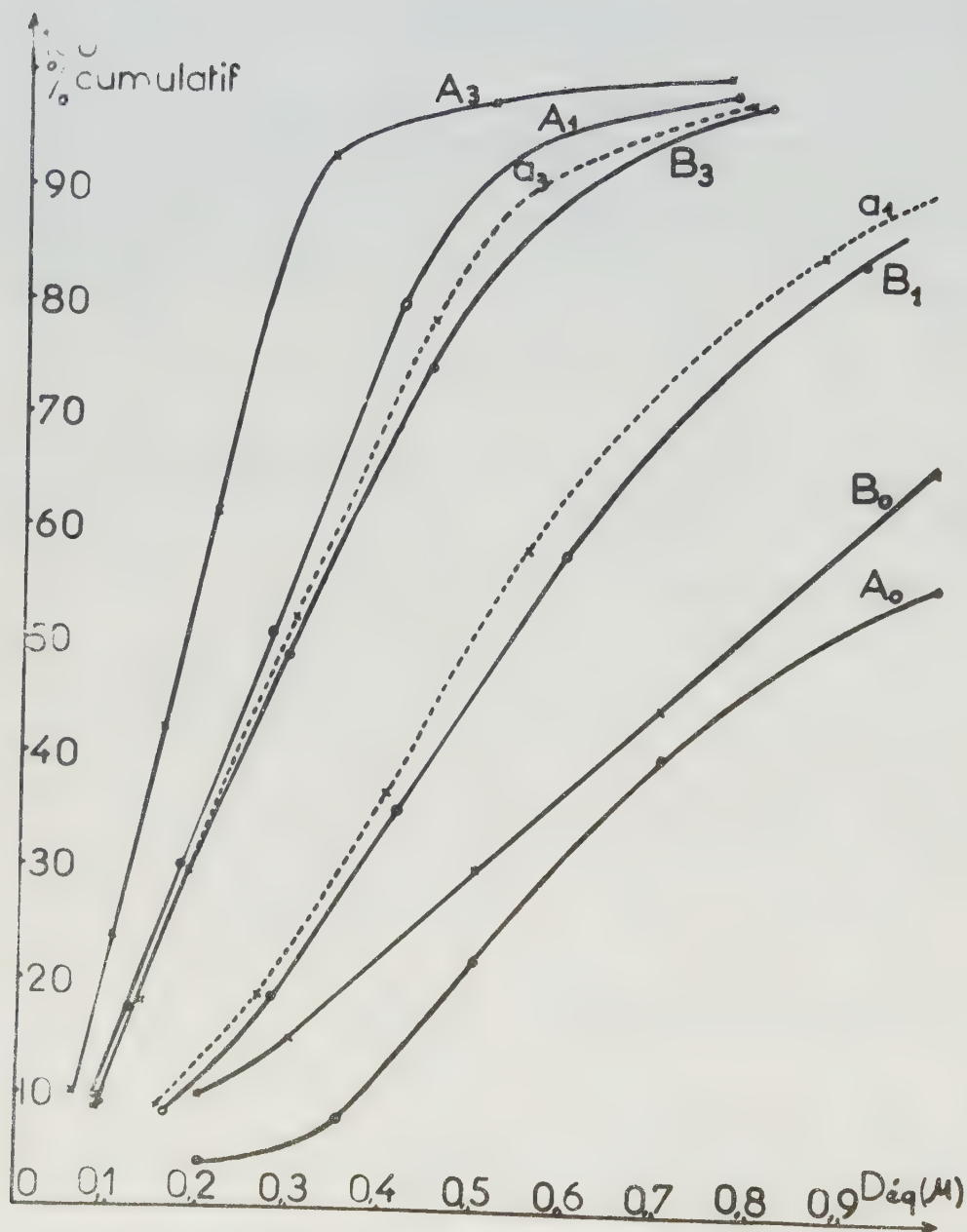


Figure 12

Broyage du Bleu d'Indanthrène.

$A_1, A_3 - B_1, B_3$ milieu acétone-eau 24 et 72 heures

a_1, a_3 milieu acétone " " "

A_0, B_0 pigment non broyé.

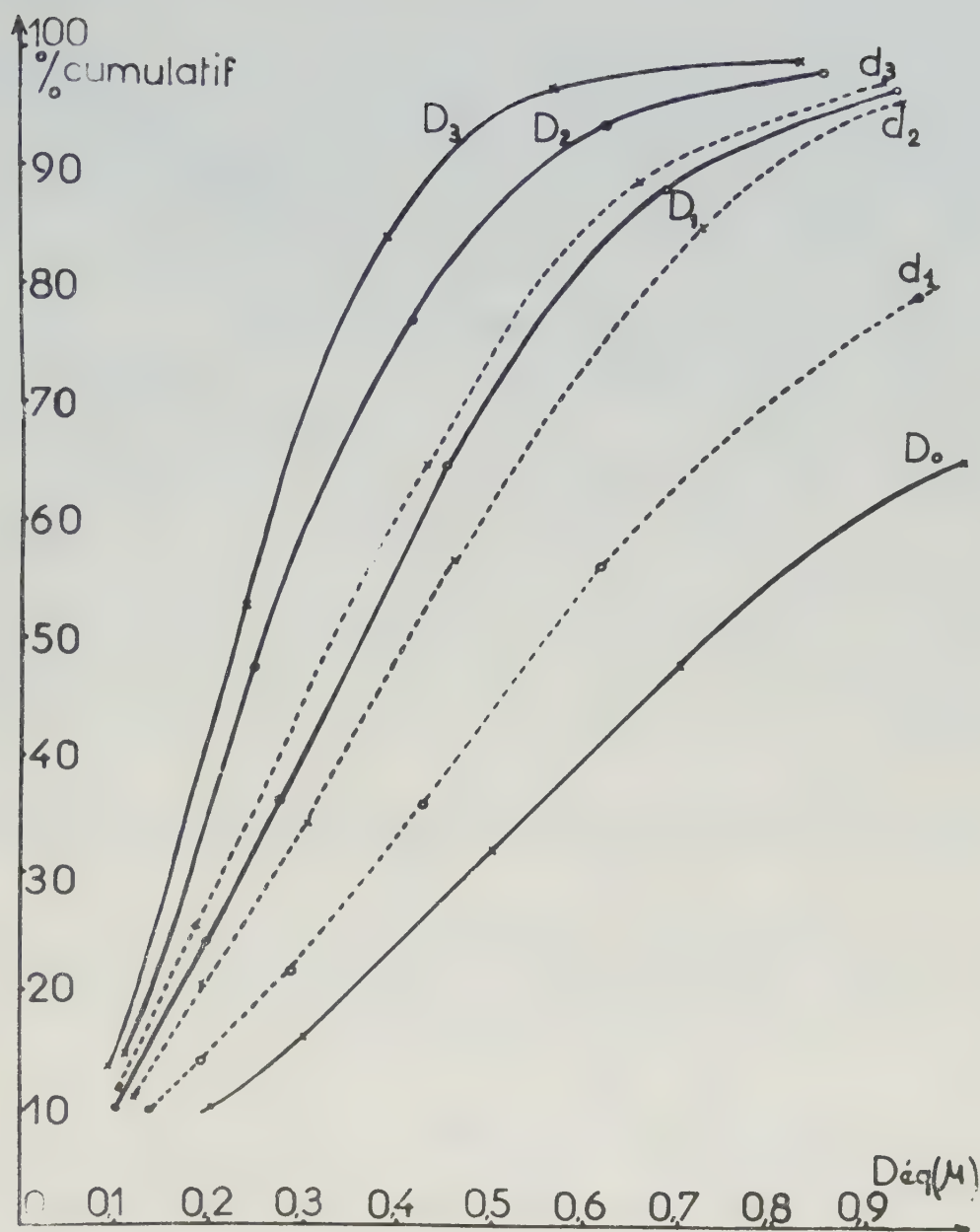


Figure 13

Broyage de l'oxyde de titane.

D_1, D_2, D_3 milieu acétone-eau 24, 48 et 72 heures.

d_1, d_2, d_3 milieu acétone " " "

D_0 pigment non broyé.

TABLEAU X.

Broyage comparé dans l'acétone et le mélange acétone/eau 50 / 50.										
Milieu	Bleu Solanthrène R S 100 %				Bleu Solanthrène RS pâte		Oxyde de titane			
	Acétone eau		Acétone		Acétone/eau		Acétone Eau		Acétone	
Durée (heur.)	N° essai	d _g	N° essai	d _g	N° essai	d _g	N° essai	d _g	N° essai	d _g
0	A ₀		A ₀		B ₀		D ₀		D ₀	
24	A ₁	0,25	a ₁	0,47	B ₁	0,51	D ₁	0,32	d ₁	0,51
48	A ₂	0,20	a ₂	0,31	B ₂	0,35	D ₂	0,25	d ₂	0,38
72	A ₃	0,17	a ₃	0,26	B ₃	0,28	D ₃	0,22	d ₃	0,30

L'efficacité du broyage est mise en évidence par la variation du diamètre standard avec la durée de l'opération (Figure 14).

Si on compare les répartitions des deux pigments avant et après broyage, on vérifie que l'oxyde de titane se broye plus difficilement que le Bleu d'Indanthrène. Cette observation est d'ailleurs valable pour la plupart des pigments minéraux et organiques.

L'examen de ces différentes courbes montre l'intérêt du broyage en milieu acétone-eau, aussi bien pour le Bleu d'Indanthrène, que pour l'oxyde de titane. Un broyage de 24 heures dans ce milieu permet d'atteindre approximativement le même degré de dispersion qu'un broyage de 72 heures dans l'acétone.

Par ailleurs, si on compare les deux pigments de Bleu d'Indanthrène, on observe que le degré de dispersion initialement supérieur de la pâte devient, après broyage, inférieur à celui de la poudre. On peut attribuer cette anomalie à la présence dans la pâte aqueuse de produits tensioactifs ou d'impuretés qui sont incompatibles avec le milieu acétonique.

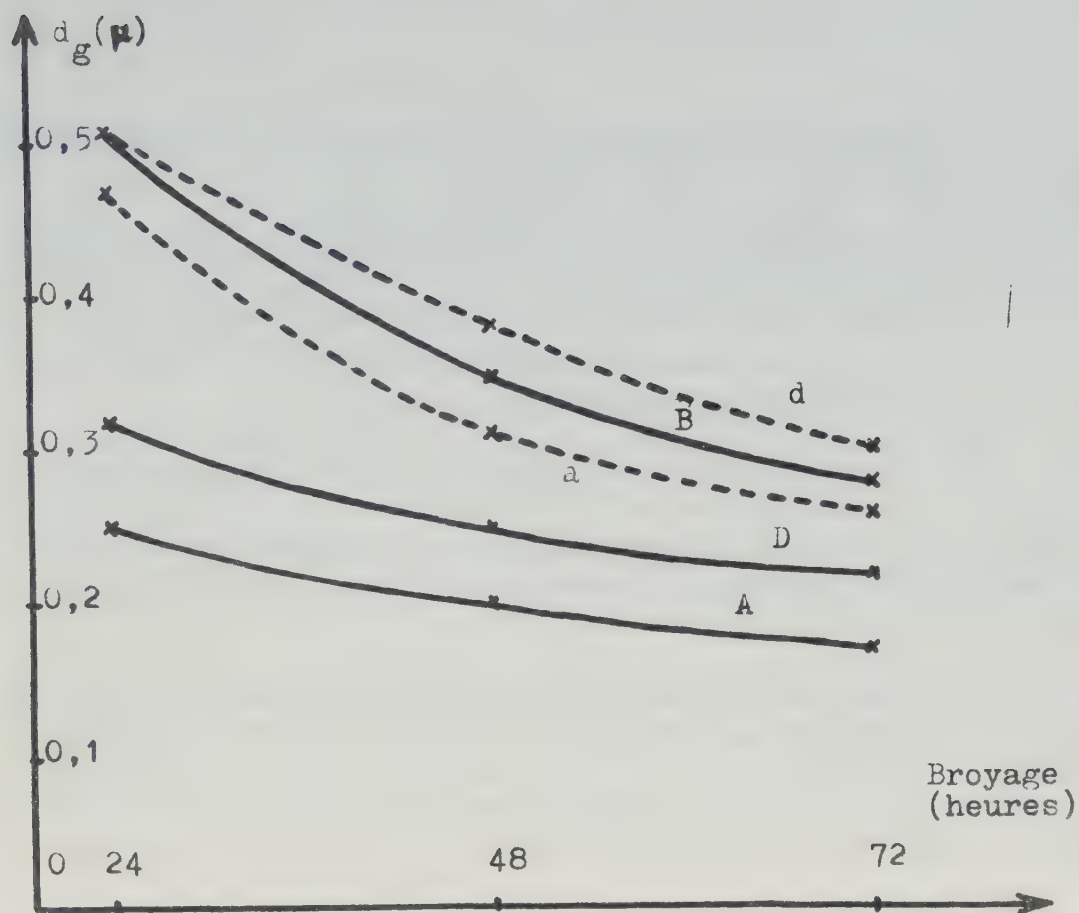


Figure 14

Broyage comparé du Bleu d'Indanthrène et de l'oxyde de titane.

- A - Bleu d'Indanthrène poudre milieu acétone-eau.
- a - " " " acétone
- B - " pâte " acétone-eau.
- D - TiO₂ anatase " acétone-eau.
- d - " " acétone.

1. 3. 2. - Analogie avec le "flushing" du broyage dans le milieu acétone-eau.

Le "flushing" qui est un procédé couramment pratiqué dans l'industrie des peintures et vernis consiste à faire passer un pigment directement d'une dispersion aqueuse à une dispersion en milieu organique non miscible à l'eau. L'intérêt est d'éviter l'élimination intermédiaire de l'eau, comme par filtration, centrifugation ou séchage. Ces opérations favorisent en effet la formation d'agglomérats qu'il est nécessaire de briser ensuite par broyage avant utilisation dans le second milieu.

Le mécanisme du flushing s'explique par un mouillage préférentiel du pigment par la phase organique.

Ce traitement s'effectue généralement selon deux variantes:

- Par un simple malaxage des divers constituants.
- Par mise en émulsion du véhicule organique, cette émulsion étant ensuite cassée.

Par ce deuxième procédé il est possible de préparer par exemple une fine dispersion de Bleu d'Indanthrène dans l'huile de paraffine. On émulsionne cette huile dans une dispersion aqueuse du colorant, puis on casse l'émulsion par addition d'acide chlorhydrique et on élimine l'eau par décantation (37).

L'acétone étant miscible à l'eau, le flushing tel qu'il est défini ne peut s'appliquer au passage d'une dispersion aqueuse à une dispersion acétonique. Le broyage dans le milieu acétone-eau, tel que nous l'avons décrit constitue alors une solution de remplacement qui peut présenter de l'intérêt dans deux cas :

1°/- Puisqu'il est possible de réaliser des dispersions aqueuses de pigment, très fines, par des procédés chimiques, il suffit de faire un simple malaxage en présence d'acétone et d'acétate de cellulose. Après filtration le gâteau est lavé à l'eau pour éliminer les sous-produits de la réaction et les produits auxiliaires. Le mélange-maître ainsi préparé contiendra le pigment pratiquement dans son degré de dispersion initial.

2°/-Il peut être industriellement plus avantageux de broyer une poudre de pigment en milieu aqueux, plutôt qu'en milieu acétonique. Le passage à la dispersion acétonique est ensuite réalisé comme précédemment.

Nous aurons encore l'occasion de revenir sur cette opération de "flushing" dans la troisième partie du présent exposé.

2) - Dispersion des pigments par les ultra-sons.

2. 1. - Principe.

La plupart des auteurs s'accordent à reconnaître que les ultra-sons produisent sur une dispersion d'un solide dans un

liquide deux effets contraires (38) :

- Une désaggrégation des agglomérats à l'état de particules élémentaires d'autant plus marquée que la cohésion du solide est plus faible. Cette action des ultrasons est due au phénomène appelé cavitation au cours duquel le milieu est momentanément soumis à un mouvement tourbillonnaire et à des pressions très élevées.

- Une agglomération des particules, dont l'intensité croît avec le nombre de ces particules et qui est due aux forces d'attraction d'origine hydrodynamique.

Un équilibre s'établit entre ces deux effets antagonistes qui détermine le degré de finesse de la dispersion.

L'application des ultrasons à la dispersion des pigments en milieu aqueux a fait l'objet de quelques études (39). Seuls les pigments de cohésion suffisamment faible sont susceptibles de donner des dispersions colloïdales (40). D'une façon générale, le degré de dispersion augmente avec la puissance d'irradiation et pour un pigment de granulométrie donnée, existent des conditions optimales de fréquence et de durée.

2. 2. - Mode opératoire.

Nous disposons d'un petit appareil à quartz piézoélectrique d'une fréquence de résonance de 720 kilocycles. Le faisceau d'ondes ultrasonores progressives était dirigé dans un tube métallique immergé sous un angle de 45° dans l'eau d'une cuve, puis réfléchi par une plaque métallique sur l'échantillon à disperser. Pour chaque essai un tube à essai bouché contenant 20 cm³ de dispersion était maintenu pendant des temps croissants dans l'axe du faisceau d'ultrasons, l'appareil étant à sa puissance maximum.

2. 3. - Résultats.

En quelques essais rapides, nous avons traité des dispersions acétoniques à 0,5 % d'oxyde de titane et de Bleu d'Indanthrène (Bleu Solanthrène RS et Bleu Micracète R) en présence de 0,5 % d'acétate de cellulose. La répartition granulométrique de ces dispersions a été déterminée par centrifugation après des durées d'exposition de 5, 10 et 15 minutes. Dans tous les cas, on a trouvé un palier pour 10 minutes et les courbes de répartition correspondantes (Figure 15) montrent :

- Une cohésion du TiO_2 supérieure à celle du Bleu d'Indanthrène en accord avec les résultats du broyage.
- Un certain degré d'agglomération du Bleu Micracète R dans son état normal de dispersion, en accord avec l'examen au microscope électronique.

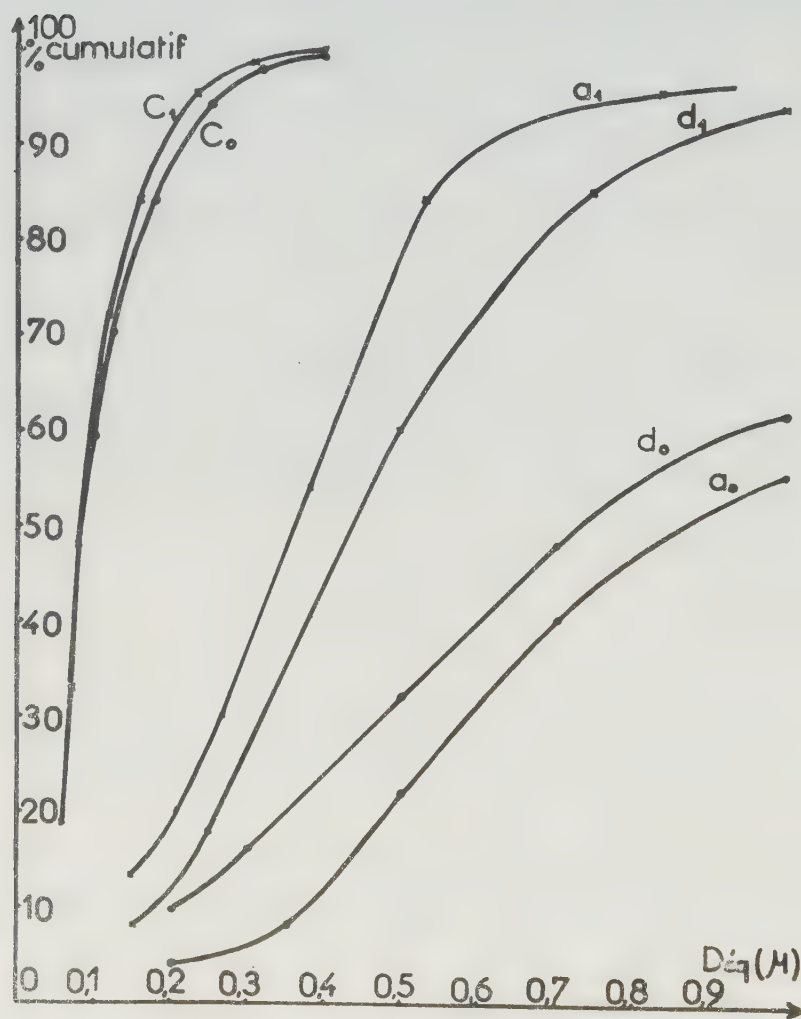


Figure 15

Dispersion par les ultrasons dans l'acétone

a_0, c_0, d_0 Bleu Sol. RS, Bleu Micracète R, TiO_2 témoins
 a_1, c_1, d_1 " " " traités.

De ces observations, on peut conclure que l'action dispersante des ultrasons est assez nette puisqu'elle est comparable à celle d'un broyage de 48 à 72 heures dans l'acétone (Figures 12 et 13). Elle est toutefois limitée bien que l'effet contraire de réagglomération soit vraisemblablement fortement atténué par la présence d'acétate de cellulose.

CHAPITRE II.

METHODES DE CONDENSATION.

1) - Principe.

Les méthodes dites de condensation, appelées encore méthodes de dispersion par précipitation contrôlée sont celles qui permettent d'obtenir les pigments au degré de dispersion maximum. Elles se caractérisent par la formation très rapide du produit à disperser dans un milieu où il est insoluble. Dans de nombreuses applications industrielles illustrées par une multitude de brevets, le milieu de précipitation est l'eau dans la majorité des cas. La technique la plus générale consiste à précipiter le pigment à partir d'un milieu où il est soluble. Cette opération fait intervenir trois processus distincts, dont l'importance relative conditionne la grosseur finale des particules (4)(41) :

- La formation des germes.
- Le grossissement de ces germes en particules primaires
- L'aggrégation des particules formées.

Des facteurs nombreux et complexes interviennent : concentration, température, pH, agitation, vitesse d'addition des réactifs, présence d'agents dispersants et de colloïdes protecteurs. La formation des germes, donc la production de petites particules est favorisée par la faible solubilité du produit dans le milieu de précipitation. Pour faire évoluer la précipitation dans ce sens, on a donc intérêt à opérer à basse température. A haute température, les plus grosses particules ont en effet tendance à se développer aux dépens des plus petites. La concentration a une influence moins nette. Lorsqu'elle augmente, elle accélère la formation des germes en même temps qu'elle favorise la formation d'aggrégats. En conséquence la précipitation d'une solution concentrée aboutit généralement à un système hétérodispersé composé de très fines particules et d'aggrégats. Les particules précipitées d'une solution diluée sont, par contre, plus uniformes. Pour la plupart des pigments organiques, une concentration de 1 à 2 % correspond à un compromis acceptable permettant d'obtenir une bonne finesse de particules avec un rendement raisonnable.

Le lavage et la filtration d'un pigment précipité très fin présentent de sérieuses difficultés, aussi un certain degré de floculation est-il indispensable pour faciliter ces opérations.

Dans le cas des pigments anthraquinoniques, une autre possibilité de précipitation est offerte par la solubilité dans l'eau de certains dérivés à partir desquels on régénère le colorant de cuve correspondant par oxydation. Ces dérivés sont :

- Les leuco-dérivés obtenus par réduction des colorants de cuve.
- Les esters sulfuriques de leuco-dérivés ou colorants de cuve solubilisés qui sont des produits commerciaux. (Colorants de type Indigosol).

2) - Partie bibliographique.

L'application de ces trois possibilités à la production de dispersions de colorants de cuve anthraquinoniques a fait l'objet d'un certain nombre de brevets dont nous bornerons à résumer les principaux dans leurs grandes lignes.

La plupart de ces colorants n'ont une solubilité satisfaisante que dans l'acide sulfurique contenant de l'oléum. En versant la solution sulfurique dans un grand volume d'eau, on précipite le colorant sous forme de particules élémentaires dont la grosseur dépend des conditions opératoires. Une température voisine de 0° permet d'obtenir les microcristaux les plus petits. Les agents tensio-actifs anioniques tels que les alcoylnaphtalènesulfonates et les colloïdes protecteurs à base d'hydrates de carbone sont rapidement adsorbés sur les microcristaux formés dont ils freinent le grossissement et empêchent l'agglomération (42)(43). Mais ces produits ont l'inconvénient d'être difficiles à éliminer lorsqu'on veut ensuite faire passer le pigment en dispersion organique. Une solution intéressante consiste à utiliser comme support des microcristaux du colorant, des sels minéraux précipités à l'état colloïdal en même temps que le colorant, à partir de solutions saturées. Ces sels minéraux sont ensuite dissous par simple dilution puis le colorant est séparé par filtration (44).

L'oxydation des leuco-dérivés ou esters de leuco-dérivés permet de la même façon d'obtenir des dispersions aqueuses très fines de colorants du type anthraquinonique ou indigoïde. L'utilisation d'albumine comme colloïde protecteur a été alors indiquée

dans ce cas (45). Pour certains de ces colorants, il est possible de précipiter le leuco-dérivé acide par acidification de la cuve alcaline correspondante, en présence d'agents dispersants ou dans un champ d'ultrasons (46)

Lorsqu'ils forment des solutions stables dans l'acétone, ces dérivés permettent d'obtenir directement des dispersions acétoniques en présence ou non d'acétate de cellulose. Le procédé le plus simple consiste alors à traiter ces solutions par un agent oxydant tel que l'eau oxygénée (47). Dans certains cas, la réduction et la réoxydation peuvent s'effectuer sur l'acétate lui-même. Quelques colorants de cuve sont en effet réductibles dans l'acétone par une poudre métallique formant un couple, Zn-Cu par exemple. Après addition d'acétate de cellulose à la solution acétonique du leuco-dérivé, le colorant est régénéré par l'eau oxygénée (48)(49).

L'oxydation des esters sulfuriques de leuco-dérivés à l'état de colorant de cuve n'est possible qu'en milieu acide. A une solution acétonique de l'un de ces dérivés contenant l'acétate de cellulose et un agent oxydant, il suffit donc d'ajouter un acide minéral ou organique pour précipiter le colorant de cuve sous forme de dispersion colloïdale (50). Dans certains cas, il est plus commode d'ajouter l'ester de leuco-dérivé au milieu acétonique après dissolution dans un solvant miscible à ce milieu, comme l'alcool méthylique ou le glycérol (51).

3) - Partie expérimentale.

Dans une première série d'essais, nous avons cherché à incorporer le colorant de cuve à l'acétate de cellulose par oxydation du leuco-dérivé ou de l'ester sulfurique en milieu acétonique même. Dans une deuxième série, nous avons opéré en milieu aqueux, soit par teinture de l'acétate de cellulose saponifié, soit par précipitation du colorant dans l'eau suivie de l'incorporation dans l'acétate de cellulose par broyage.

3. 1. - Préparation du pigment en milieu acétonique.

- Bleu d'Indanthrène.

Le leuco-dérivé obtenu dans les conditions normales de réduction par l'hydrosulfite de sodium en milieu très alcalin présente une solubilité faible dans l'eau d'environ 10 g/litre exprimée

en colorant de cuve. Par ailleurs, sa stabilité est limitée et sa préparation demande un contrôle assez précis des concentrations en réactifs et de la température, sinon la molécule peut subir d'importantes modifications chimiques.

Nos essais ont consisté à mélanger sous forte agitation et en atmosphère d'azote des solutions de cuve - mère de Bleu Solanthrène RS à des collodions d'acétate de cellulose en milieu acétone-eau, puis à réoxyder le leuco-dérivé par addition d'eau oxygénée. Pour cela, le pH et la composition du milieu doivent être tels que l'acétate de cellulose ne soit ni saponifié, ni précipité avant la fin de la réaction. Le manque de stabilité du leuco-dérivé en présence d'acétone et la concentration élevée en soude caustique nécessaire pour sa solubilisation (au minimum 10 cm³/l de soude 36°Bé) ne nous ont pas permis d'obtenir des résultats valables.

- Bleu Indigosol IBC.

Ce colorant, qui est le sel tétrapotassique de l'ester sulfurique du leuco-dérivé présente une solubilité satisfaisante dans l'eau (d'environ 50 g/l exprimée en produit pur) mais négligeable dans l'acétone. Il a été toutefois possible de tirer parti de la solubilité dans un mélange acétone-eau d'une composition telle qu'elle ne précipite pas l'acétate de cellulose.

De nos différents essais, nous avons retenu le mode opératoire suivant qui a conduit à la dispersion la plus fine :

On prépare par agitation à la secoueuse une solution composée de :

5 g d'acétate de cellulose
4 g de Bleu Indigosol IBC
0,8 g de nitrite de sodium
200 cm³ d'acétone
80 cm³ d'eau.

On introduit sous forte agitation, à température ambiante, 10 cm³ d'acide sulfurique 2 N. La solution qui a viré du jaune au bleu avec dégagement de vapeurs nitreuses est versée dans un petit broyeur. Après addition de 70 cm³ d'eau, on laisse tourner une demi-heure, puis on précipite totalement l'acétate de cellulose par 100 cm³ d'eau, laisse tourner encore une demi-heure, filtre sur büchner, lave plusieurs fois à l'eau et sèche une heure à 110°C. On obtient ainsi une dispersion de colorant de cuve d'environ 20 % dans l'acétate de cellulose.

3. 2. - Teinture de la cellulose ou de son monoacétate.

Par diffraction aux rayons X, VALKO (52) a montré qu'après teinture de la cellulose, les colorants de cuve se présentent sous forme de cristallites de 0,05 à 0,1 μ de diamètre. La teinture est donc une méthode toute indiquée pour incorporer de fines particules de colorants de cuve à un substrat cellulosique.

Pour obtenir le même résultat avec l'acétate de cellulose secondaire, dont l'affinité pour cette classe de colorants est très faible, la solution consisterait alors à teindre d'abord la cellulose, puis à l'acétyler. Il a été par ailleurs établi (53) que l'affinité tinctoriale de l'acétate de cellulose pour les colorants substantifs en fonction de la teneur en acide acétique passe par un maximum pour un taux acétique compris entre 20 et 30 %. Pour cette composition, qui est légèrement inférieure à celle qu'aurait un monoacétate de cellulose (29,4 %), l'affinité est près de 2 fois supérieure à celle de la cellulose régénérée.

Nous avons voulu utiliser cette propriété pour incorporer une plus grande quantité de colorant à l'acétate de cellulose. Le procédé consiste donc à teindre le monoacétate obtenu par saponification partielle et homogène de l'acétate secondaire, puis à le réacétyler, jusqu'à solubilité dans l'acétone.

3. 2. 1. - Préparation du monoacétate de cellulose.

La saponification partielle s'effectue par l'ammoniaque à température ambiante, le degré de désacétylation étant fonction de la concentration en NH_3 , de la température et du temps de contact (1). Ainsi, nous avons saponifié dans un flacon de 1000 cm³ 20 g d'acétate de cellulose pulvérisé, à 54,4 % d'acide acétique avec 500 cm³ d'une solution à 5,3 g % d' NH_3 . Après 17 heures d'agitation à la secoueuse à une température comprise entre 19° et 21°, on a obtenu un taux acétique de 24,4 %.

3. 2. 2. - Teinture du monoacétate de cellulose.

- Bleu Indigosol IBC.

Comme la plupart des colorants de cette classe, cet élément possède une affinité assez faible. Pour épuiser au maximum le bain de teinture il convient d'opérer avec le volume le plus court possible et en présence d'une grande quantité de sulfate de sodium.

Dans un bécher de 250 cm³, on introduit :

150 cm³ d'eau distillée
10 g monoacétate de cellulose pulvérisé
10 g sulfate de sodium
3 g Bleu Indigosol IBC.

Après teinture pendant 45 minutes, vers 50°C, sous agitation, le produit est filtré, lavé et traité 10 minutes à température ambiante dans un bain oxydant contenant :

1 g/l nitrite de sodium
5 cm³/l acide sulfurique concentré.

Le produit est encore filtré, rincé abondamment et traité 15 minutes à 80°C, dans une solution à 2 g/l de savon.

- Bleu Solanthrène RS 100 %.

La forte concentration en soude caustique nécessaire pour la solubilisation et la stabilité du leuco-dérivé d'une part, la sensibilité à la saponification de l'acétate de cellulose d'autre part, ne nous ont pas permis de tirer profit de l'affinité accrue du monoacétate de cellulose. Nous avons préféré teindre la cellulose régénérée obtenue par saponification totale de l'acétate secondaire.

Le leuco-dérivé est préparé en chauffant 15 minutes à 60° sous agitation :

5 g de Bleu Solanthrène RS 100 % (pulvérisé)
500 cm³ eau distillée
20 cm³ soude caustique 36° Bé
6 g hydrosulfite de sodium
1 g produit mouillant : Tibalène AM (FMC)
(Ester de ricin sulfoné).

On filtre à chaud pour éliminer les particules non réduites. Après dilution à 1000 cm³, on ajoute 20 g de cellulose régénérée et teint 30 minutes à 60°. Le produit est filtré puis neutralisé par une solution d'acide acétique à 1 cm³/l. L'oxydation du leuco-dérivé est achevée par agitation 10 minutes dans une solution contenant par litre :

1 cm³ acide acétique
3 cm³ eau oxygénée 130 volumes.

On termine par un savonnage de 15 minutes à l'ébullition en présence de 5 g/l de savon.

3. 2.3. - Réacétylation en acétate secondaire.

Il est possible d'acétyler la cellulose ou les acétates de cellulose partiellement saponifiés de façon homogène en soumettant les échantillons à des traitements successifs (54). Un pré-traitement consiste à laisser les échantillons environ 24 heures, successivement dans l'alcool à 96°, l'éther, puis un mélange de 4 volumes d'éther et 1 volume d'anhydride acétique. L'acétylation s'effectue ensuite dans le mélange 4 volumes d'éther-1 volume d'anhydride acétique en présence de petites quantités d'acide sulfurique, comme catalyseur, d'abord à froid (vers 5°) puis à température ambiante. Nous avons réacétylé par cette méthode, de la cellulose régénérée et du monoacétate d'une part tels quels, d'autre part après teinture. Au bout de 20 à 30 heures d'acétylation, la solubilité dans l'acétone était totale pour les produits non teints alors qu'elle n'était que partielle pour les produits teints, même en prolongeant la réaction. La présence de colorant semblait donc nuire à l'homogénéité de l'acétylation.

Au vu de ces résultats, nous avons préféré acétyler à fond jusqu'à l'obtention de triacétate à 62,5 % d'acide acétique, par une réaction d'une centaine d'heures à température ambiante et sous agitation. L'acétate secondaire a été ensuite régénéré par saponification partielle homogène dans une solution diluée d'ammoniaque, par exemple en opérant une heure à 20°C dans une solution à 5,3 % d' NH_3 .

3. 3. - Préparation intermédiaire du pigment en milieu aqueux.

Afin d'augmenter la teneur du produit final en colorant de cuve (dichloroindanthrène), nous avons effectué une série d'essais comportant les deux opérations successives suivantes :

- a) Oxydation du Bleu Indigosol IBC en solution aqueuse ;
- b) Incorporation du pigment à l'acétate de cellulose par malaxage dans le mélange acétone-eau de la pâte aqueuse obtenue.

Parmi les conditions opératoires qui permettent de limiter la grosseur des microcristaux formés par oxydation, nous avons plus particulièrement joué sur la température et la rapidité de la réaction ainsi que sur la vitesse d'oxydation de l'agent mis en œuvre.

L'oxydation du colorant n'étant possible qu'en milieu acide, la solution aqueuse est additionnée de l'agent oxydant seul sans qu'il y ait réaction. La libération brutale du potentiel oxydant est provoquée par addition d'acide sous agitation.

3. 3. 1. - Mode opératoire.

Après quelques essais préalables, nous avons adopté le mode opératoire suivant :

50 g de Bleu Indigosol IBC sont dissous dans 500 cm³ d'eau en présence d'une quantité d'agent oxydant représentant deux fois la quantité stœchiométrique. Après filtration, la solution est versée dans un ballon de un litre, immergé dans un bain de glace. Lorsque la température de la solution atteint 5°C, on lui ajoute en une seule fois, sous forte agitation, 10 cm³ d'acide sulfurique concentré. On continue l'agitation pendant une demi-heure puis on laisse reposer environ 15 heures pour favoriser un début de floculation du colorant et faciliter sa filtration. L'incorporation du pigment humide à l'acétate de cellulose est ensuite réalisée par un malaxage de quelques heures au broyeur à boulets au cours duquel les floculats libèrent les microcristaux élémentaires. Pour cela, le pigment est ajouté au broyeur contenant :

20 g d'acétate de cellulose,
175 cm³ d'acétone,
125 cm³ d'eau distillée.

Après une heure de broyage, on ajoute 300 cm³ d'eau, filtre sur büchner et lave plusieurs fois jusqu'à élimination totale des ions Cl⁻ et SO₄⁻⁻.

Selon ce mode opératoire, nous avons préparé une série de mélanges-maîtres de dichloroindanthrène correspondant à l'emploi de six agents oxydants.

3. 4. - Comparaison des différentes méthodes.

Sur des échantillons séchés une heure à 110°C des produits obtenus par les différentes méthodes : teinture, oxydation en milieu acétonique ou aqueux, on a déterminé la teneur en pigment par colorimétrie et la répartition des grosseurs de particules par centrifugation. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau XI et la figure 16.

TABLEAU XI.

Méthode de préparation	N° de courbe	Quantité d'oxydant pour 100 g de colorant	% de pigment dans le produit	Diamètre moyen		Ecart standard	
				d_a	d_g	σ_a	σ_g
Teinture de la cellulose avec Bleu d'Indanthrène	1		9,2		0,06		1,6
Teinture du monoacétate avec Bleu Indigosol IBC	2		6,8		0,08		1,7
Oxydation en milieu acétique du Bleu Indigosol IBC par NaNO_2	3	20 g	20	0,32		0,07	
Oxydation en milieu aqueux du Bleu Indigosol IBC par NaNO_2	4	20 g	51	0,66		0,15	
" $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	5	10 g	48	0,71		0,17	
" KMnO_4	6	12 g	47	0,73		0,16	
" NaClO_2	7	6 g	49	0,27		0,06	
" H_2O_2 (130 v)	8	10 cm ³	48	0,54		0,11	
" Eau de Javel (30°chl)	9	100 cm ³	46	0,39		0,095	

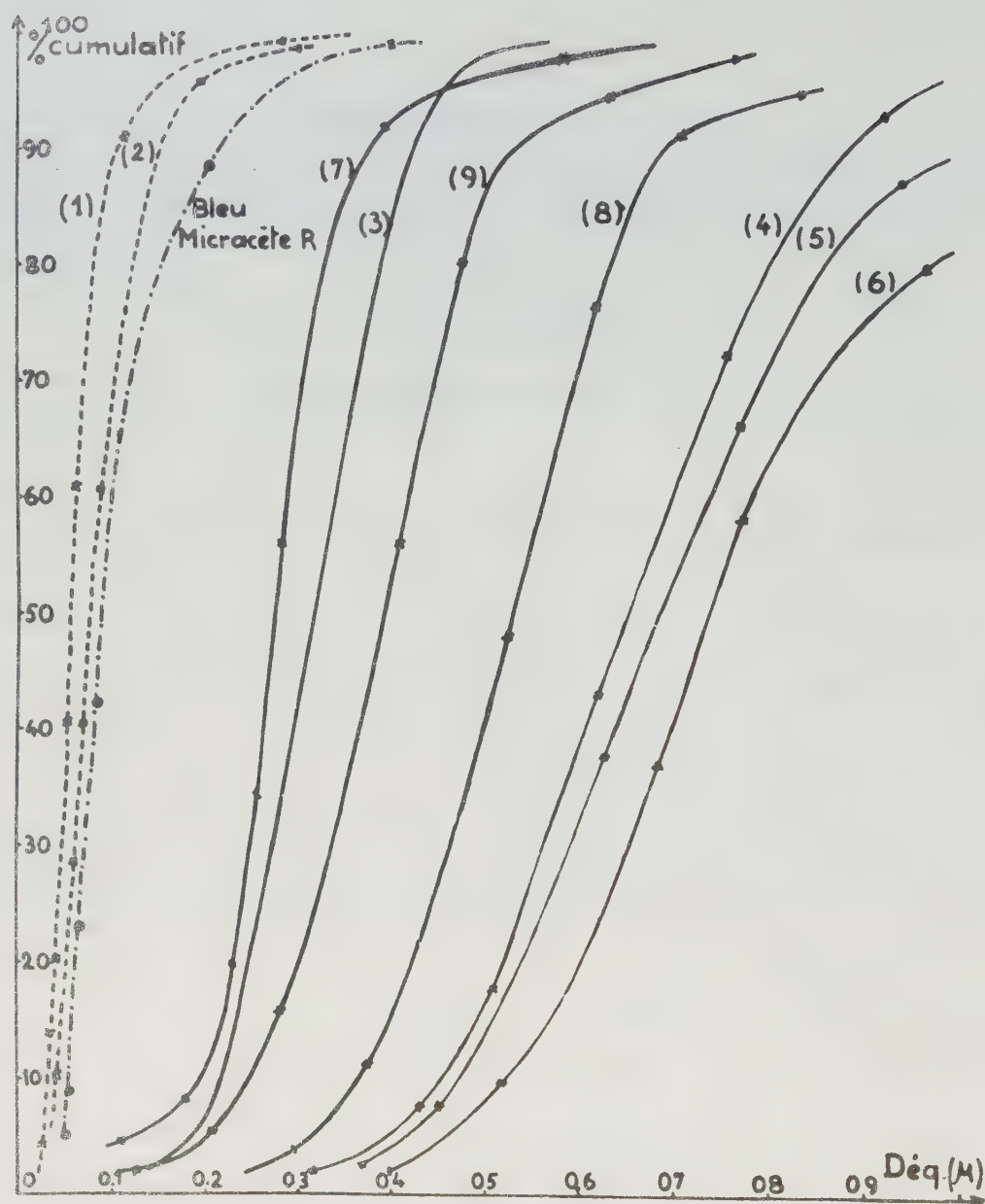


Figure 16

Incorporation de colorants de cuve à l'acétate de cellulose par les méthodes de condensation.
(Légende Tableau XI).

Les distributions de grosseur des pigments obtenus par oxydation suivent assez bien la loi normale comme il est courant pour les pigments obtenus par un procédé de précipitation. Celles des produits préparés par teinture sont plus proches de la loi log-normale, ce qu'on peut expliquer par une cristallisation irrégulière des particules lors du traitement de savonnage du substrat cellulosique après oxydation.

La teinture conduit à un faible taux de pigment dans le mélange, surtout avec le Bleu Indigosol IBC (6,8 %), ce type de colorant présentant peu d'affinité pour la cellulose et ses esters. Par contre, ce procédé permet d'obtenir de loin les dispersions acétoniques les plus fines.

Pour ce qui est de l'oxydation du colorant dans l'eau, on constate que les meilleures dispersions sont réalisées avec le chlorite et l'hypochlorite de sodium, dont la vitesse d'oxydation en milieu acide est supérieure à celle des autres produits examinés (55).

REMARQUE.

Un procédé récent, préconisé pour la réduction des colorants de cuve anthraquinoniques, consiste à utiliser les borohydrures de sodium et de potassium (NaBH_4 , KBH_4) en milieu alcalin, à un pH supérieur à 9 (56). La réduction serait même possible à température ambiante lorsque les colorants sont préalablement traités par le bisulfite de sodium.

L'intérêt de ce procédé pour notre travail aurait été de permettre l'oxydation du leuco-dérivé à basse température comme dans le cas de l'ester sulfurique de leuco-dérivé. Il se trouve malheureusement que le Bleu d'Indanthrène n'est pas réductible à froid par les borohydrures alcalins. Même à chaud (60°C), le pouvoir réducteur de ces produits semble inférieur à celui de l'hydrosulfite de sodium.

CONCLUSIONS.

Nous venons de décrire quelques méthodes de préparation des dispersions acétoniques de colorants de cuve et d'oxyde de titane. Ces méthodes consistent à incorporer le pigment à l'acétate de cellulose sous une forme aussi divisée que possible.

Parmi les procédés mécaniques, le broyage dans le milieu acétone-eau s'avère plus efficace que dans l'acétone pure. Un autre avantage de ce procédé est qu'il permet le passage direct d'une dispersion aqueuse à une dispersion acétonique.

Il fournit aussi une solution de remplacement du "flushing" inapplicable dans le cas où le milieu organique est miscible à l'eau comme c'est le cas pour l'acétone.

Il semble, par contre, que l'action dispersante des ultrasons se manifeste par la défloculation des particules plutôt que par la rupture des agrégats.

Les méthodes de condensation que nous avons appliquées ont pour point de départ les dérivés solubles des colorants de cuve. Les dispersions les plus poussées sont réalisées en incorporant le pigment à l'acétate par teinture du substrat cellulosique.

Une technique également intéressante consiste à régénérer le colorant par oxydation brutale à basse température des solutions aqueuses d'esters sulfuriques de leuco-dérivés, puis à incorporer les particules très fines du pigment à l'acétate de cellulose par un malaxage en milieu acétone-eau.

TROISIEME PARTIE.

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES
DISPERSIONS DE PIGMENTS EN
MILIEU ACETONIQUE.

Après avoir dans les deux premières parties de ce travail exposé les techniques que nous avons adoptées pour la détermination des grosseurs de particules et pour la préparation des dispersions en milieu acétonique, nous porterons notre attention, dans cette troisième partie, sur l'aspect physico-chimique de la dispersion des pigments dans l'acétone.

Notre examen sera principalement axé sur les facteurs susceptibles d'améliorer les dispersions de Bleu d'Indanthrène et d'oxyde de titane. Il sera en particulier important de vérifier l'influence que peut avoir l'addition de produits tensio-actifs ou de petites quantités d'eau sur le degré de dispersion de ces pigments.

Nous nous efforcerons par ailleurs de mettre en évidence le rôle de l'acétate de cellulose dont nous avons déjà décrit le pouvoir stabilisant en milieu acétonique.

CHAPITRE I.

DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

ET

CONSIDERATIONS THEORIQUES.

Généralités sur la dispersion des pigments dans les liquides.

Le problème de la dispersion d'un pigment dans un liquide revêt des aspects multiples et complexes. Sans vouloir nous étendre sur un sujet qui déborderait du cadre de ce travail, nous estimons toutefois indispensable de donner une vue d'ensemble des facteurs qui conditionnent la préparation et la stabilité des dispersions en milieu aqueux d'une part, en milieu organique d'autre part.

Les nombreux travaux de base publiés sur les systèmes dispersés portent principalement sur le milieu aqueux. La littérature de caractère scientifique publiée sur les dispersions en milieu organique est par ailleurs presque exclusivement consacrée à l'étude des peintures et vernis. Le nombre restreint d'applications industrielles fait qu'il existe très peu de documentation sur les dispersions acétoniques de pigments organiques.

Nous rappellerons d'abord quelques notions générales relatives aux dispersions des solides finement divisés en nous efforçant de restreindre notre examen aux pigments.

L'étude de la dispersion des pigments trouve ses bases dans les théories de la chimie colloïdale. La dimension des particules place les systèmes que nous avons à considérer à la limite supérieure du domaine colloïdal et dans le domaine des suspensions. Toutefois, la principale différence entre dispersion colloïdale et suspension étant une différence de degré et non pas de nature, on doit s'attendre à trouver les mêmes phénomènes dans les deux cas.

Rappelons tout d'abord quelques données fondamentales de la chimie-physique des surfaces à laquelle s'attachent plus particulièrement les noms de HARKINS (57), FISCHER (58) et de leurs

collaborateurs dont un nombre important de travaux porte sur l'étude des dispersions des pigments minéraux.

1) - Mouillabilité des pigments.

Lorsqu'on immerge un pigment dans un liquide, le mouillage proprement dit consiste à remplacer l'interface pigment-air par l'interface pigment-milieu de dispersion. Le mouillage, qui représente l'affinité du pigment pour le liquide considéré s'explique en faisant appel aux propriétés de l'interface et en particulier aux notions de tension interfaciale, angle de raccordement, tension d'adhésion, énergie interfaciale. Le pigment est d'autant mieux mouillé que la tension interfaciale et l'angle de raccordement sont faibles. Le degré d'affinité du liquide pour le pigment peut être évalué entre autres propriétés par le travail d'adhésion qui représente l'énergie nécessaire pour séparer 1 cm² d'interface pigment/liquide ainsi que par la chaleur d'immersion. L'immersion d'un pigment s'accompagne en effet d'une diminution d'énergie libre qui se manifeste sous forme d'un dégagement de chaleur d'autant plus fort que l'attraction entre liquide et pigment est plus grande. La chaleur libérée est due à l'adsorption d'un film monomoléculaire du liquide sur la surface du pigment. Elle est fortement influencée par la présence de petites quantités d'impuretés et de produits tensioactifs.

Dans le tableau ci-dessous sont données, à titre indicatif, les chaleurs d'immersion mesurées au microcalorimètre d'un même pigment purifié d'oxyde de titane dans différents solvants (59). Ce classement, par ordre de mouillabilité décroissante de l'eau à l'isooctane est également valable si l'on considère l'énergie d'adhésion qui est la diminution d'énergie interne lorsque l'interface pigment/pigment est remplacée par l'interface pigment/liquide.

La condition essentielle pour que chaque particule d'un agrégat de pigments soit mouillée par le liquide de dispersion est donc que les forces mises en jeu dans le mouillage soient supérieures aux forces internes de cohésion.

1. 1. - Classement des pigments suivant leur mouillabilité.

Selon leur faculté d'être mouillés par l'eau ou les milieux organiques, on a l'habitude de classer les pigments en deux groupes:

TABLEAU XII.

Liquide	Chaleur d'immersion du TiO_2 à 25°C (calories/g)
Eau	1,24
Ethanol	1,20
Acétate d'Ethyle	0,850
n. Butanol	0,829
Tétrachlorure de carbone	0,568
Benzène	0,351
Isooctane	0,247

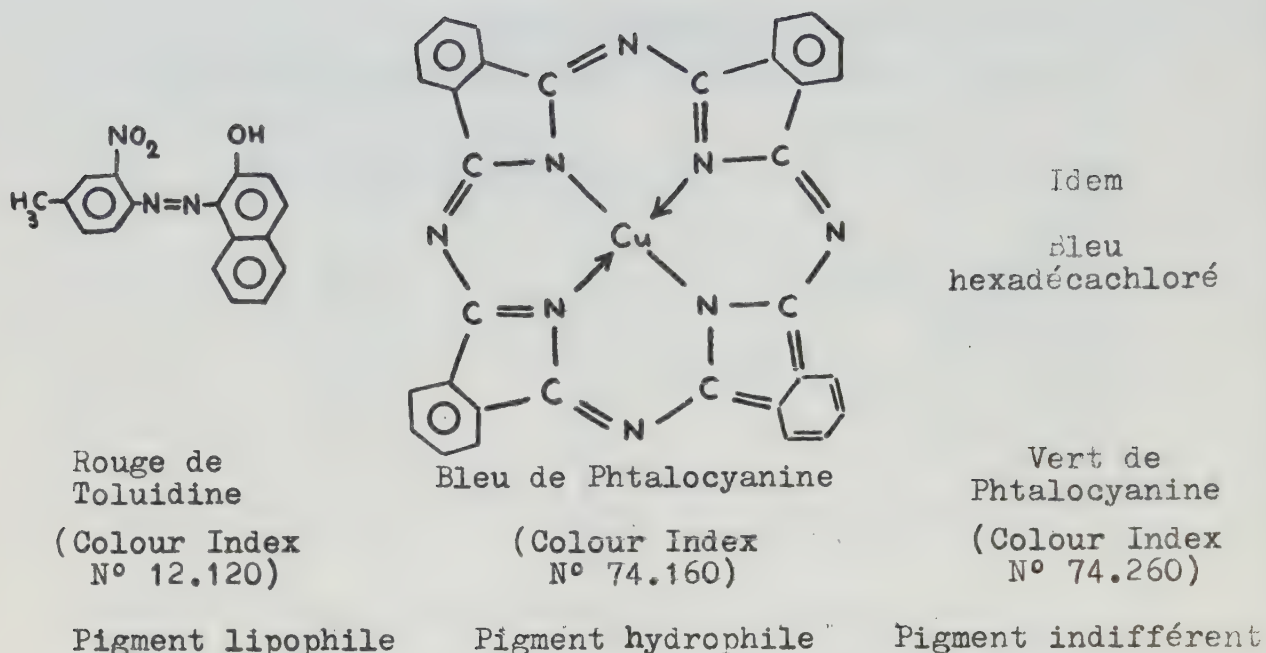
- les pigments hydrophiles, encore appelés oxophiles ou polaires.

Exemple : oxyde de titane et la plupart des oxydes métalliques,

- les pigments organophiles, ou carbophiles, lipophiles, non polaires.

Dans cette catégorie, on peut situer la plupart des noirs de carbone et un grand nombre de pigments organiques. Dans le cas particulier des pigments organiques pour peintures, on peut considérer la molécule comme étant constituée de groupes lipophiles (tels que phénol, naphтол, . . .) et de un ou plusieurs groupes hydrophiles (SO_3H , COOH , OH . . .). Selon l'influence prédominante des uns ou des autres groupes, le pigment aura une tendance préférentielle pour les huiles ou pour l'eau. Dans le cas où les deux tendances s'équilibrent, le pigment est appelé indifférent.

Les pigments suivants illustrent les trois cas possibles.



On peut supposer que le bleu d'Indanthrène n'est que faiblement organophile par suite de la présence dans la molécule de groupements quinoniques polaires. On peut théoriquement évaluer le caractère hydrophile des pigments par la mesure de l'angle de raccordement. Un pigment hydrophile est en principe caractérisé par un angle de raccordement nul avec l'eau, ce qui signifie que l'attraction de l'eau pour le pigment est égale à l'attraction mutuelle de ses propres molécules. Des angles supérieurs à 0° représenteraient alors des caractères hydrophiles de degré variable. Sauf dans les cas extrêmes d'un angle de raccordement voisin de 0° ou de 180°, on ne peut donc parler que de tendance. Un test simple, mais sans aucune valeur quantitative, permet de préciser cette tendance. Par agitation dans un mélange eau/hydrocarbure, le pigment se rassemble dans la phase aqueuse s'il est hydrophile et dans la phase organique s'il est hydrophobe.

1. 2. - Evaluation du degré de dispersion.

Devant les difficultés de définition du caractère des pigments et de mesure de l'angle de raccordement, on préfère, dans la pratique, les déterminations comparatives du degré de dispersion. Pour cela on dispose de différentes méthodes :

- méthodes microscopiques
- mesure de la conductivité dans le cas des pigments conducteurs comme les noirs de carbone (60),
- mesure de la variation de la constante diélectrique (61),
- Examen, dans le cas des dispersions concentrées des propriétés rhéologiques et en particulier de l'écoulement plastique (62).

Toutefois la méthode la plus généralement utilisée est la sédimentation. Une mauvaise dispersion, résultant soit d'un mouillage insuffisant, soit de la floculation des particules, a en effet pour première conséquence d'accélérer la vitesse de sédimentation du pigment.

Le test le plus courant consiste à mesurer le volume de sédiment. Contrairement à ce que l'on observe dans une suspension grossière, les particules d'une dispersion bien défloçulée sédimentent en une couche compacte et de faible volume.

La sédimentation s'effectue, sous l'effet de la pesanteur, dans un tube ou une éprouvette graduée dans lesquels on note la hauteur du dépôt une fois l'équilibre atteint. Le volume de sédiment est une valeur reproductible pour un pigment et un milieu donnés. Il ne dépend que des caractéristiques des particules solides et du liquide ainsi que des substances éventuellement adsorbées à l'interface. Pour qu'il puisse servir de critère du mouillage et de la dispersion des pigments, ce test doit cependant être complété par un examen microscopique.

De nombreux travaux ont ainsi mis en évidence une corrélation entre le volume de sédiment et les multiples propriétés interfaciales des systèmes pigment/liquide, qui, sous des formes différentes, expriment l'affinité du pigment pour le liquide.

2) - Influence de la polarité et de la constante diélectrique du milieu.

Le mouillage d'un pigment dans un milieu donné est fonction de la présence de groupements fonctionnels susceptibles de provoquer une affinité entre les deux phases, donc des polarités respectives du pigment et du milieu.

On sait que les molécules portent sur leurs groupements des charges positives ou négatives dont l'équilibre conditionne la polarité. Un corps non polaire est caractérisé par l'existence de charges équilibrées, les extrémités de la molécule étant semblables et la constante diélectrique généralement faible. Un corps polaire présente par contre, une formule dissymétrique et une constante diélectrique élevée. Les molécules se comportent comme des doublets dont l'action électrostatique en s'exerçant sur les molécules voisines provoque des associations intermoléculaires entre molécules de même espèce ou d'espèces différentes.

En comparant les volumes de sédiment de pigments dispersés dans des liquides de différentes polarités, RYAN, HARKINS et GANS (63) ont observé les meilleures dispersions lorsque pigment et milieu sont de même polarité. Autrement dit, les pigments oxophiles sont mieux mouillés et dispersés par les liquides polaires (alcools, cétones, esters...), que par les liquides non polaires (hydrocarbures, hydrocarbures chlorés...) et inversement pour les pigments carbophiles.

Un principe identique a été énoncé en considérant non pas la polarité mais la constante diélectrique du milieu (64)(65).

Dans le tableau suivant, donné par WEISBERG (66), nous avons porté les volumes spécifiques de sédiment observés sur des dispersions d'un pigment de TiO_2 rutile dans un certain nombre de liquides classés par constante diélectrique décroissante. Nous avons volontairement limité ce tableau aux liquides utilisés comme solvants de filature des fibres filées en solution. Pour chaque liquide, nous avons également fait figurer le moment dipolaire. Précisons qu'il s'agit d'un pigment commercial purifié, contenant moins de 0,1 % d'eau. Le mode opératoire consistait à agiter pendant 30 minutes dans des tubes de centrifugeuse gradués, placés horizontalement, 1 g de pigment avec 12 cm³ de liquide. Ces tubes étaient ensuite mis à sédimenter en position verticale et le volume spécifique de sédiment était noté à l'équilibre. Les figures 17 et 18 représentent le volume spécifique de sédiment en fonction de la constante diélectrique d'une part, du moment dipolaire d'autre part, ces courbes étant établies à partir de 50 liquides environ. Ces résultats vérifient bien la tendance pour les systèmes considérés d'une meilleure dispersion dans les liquides de moment dipolaire et de constante diélectrique élevés, avec toutefois, un certain nombre d'anomalies :

TABLEAU XIII.

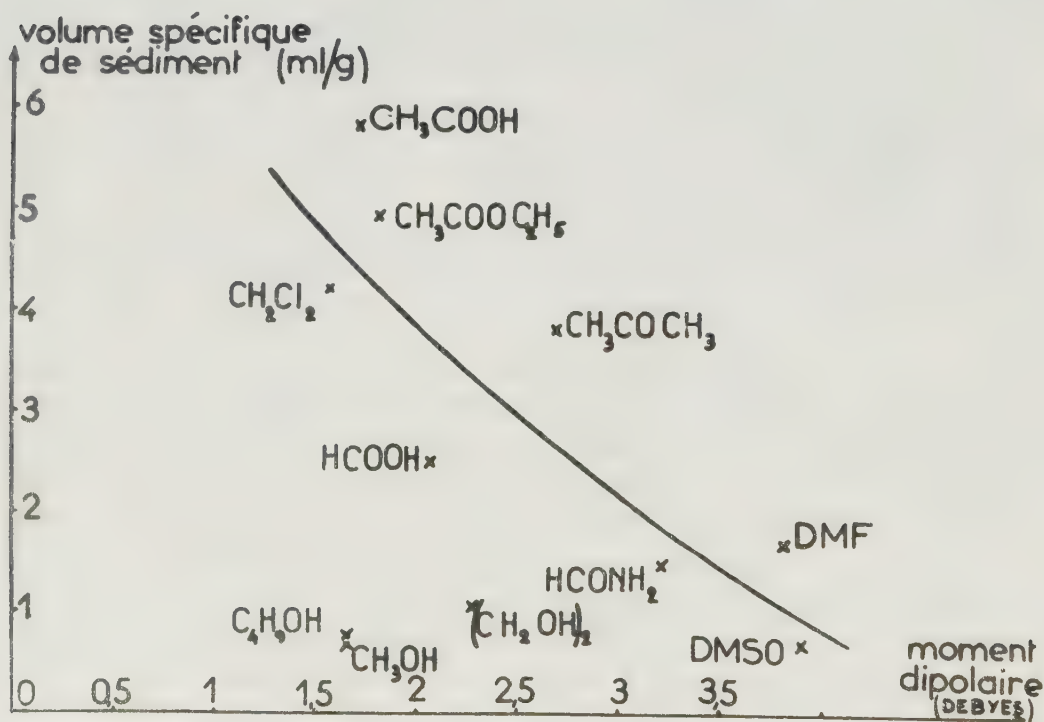
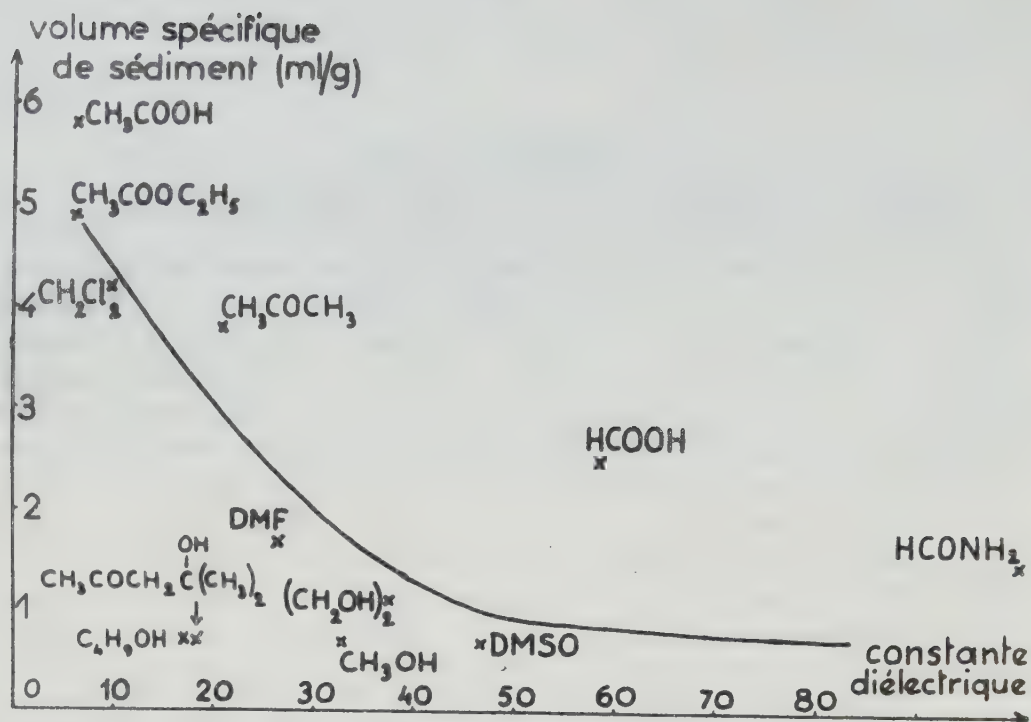
Degré de dispersion de TiO_2 dans différents liquides .

Liquide	Constante diélectrique	Moment dipolaire (Debyes)	Volume spécifique de sédiment (ml/g)
Formamide	109	3,22	1,5
Acide formique	58,5	2,07	2,5
Diméthylsulfoxyde	46,7	3,9	0,7
Ethylèneglycol	37,7	2,28	1,1
Méthanol	32,63	1,66	0,7
Diméthylformamide	26,6	3,82	1,7
Acétone	20,7	2,7	3,8
Diacétone alcool	18,2	3,24	0,7
Butanol normal	17,1	1,66	0,7
Chlorure de méthylène	9,08	1,57	4,2
Acide acétique	6,15	1,73	5,8
Acétate d'éthyle	6,02	1,82	4,9
Benzène	2,28	0	0,6
Tétrachlorure de carbone	2,24	0	0,6
Octane normal	1,95	0	0,6

- les valeurs faibles de volume de sédiment observées dans les liquides de moment dipolaire nul résultent non pas d'une bonne dispersion, mais au contraire de ce que l'observation microscopique a révélé être un type de floculation très compact, le pigment étant rassemblé en boulettes très serrées.

- le degré de dispersion est plus élevé que la normale dans le butanol, le diacétone alcool, le méthanol et l'éthylèneglycol. Il est par contre anormalement bas dans les acides acétique et formique ainsi que dans le formamide.

L'hypothèse avancée par MECKE (67) pour expliquer ces anomalies est la grande tendance qu'ont ces liquides à s'associer. Le phénomène d'association affecterait l'équilibre des forces d'attraction et répulsion entre particules. Comme nous le verrons plus loin, la présence du groupement hydroxyle très adsorbable sur TiO_2 peut également expliquer le pouvoir dispersant des alcools (68).



Figures 17 et 18

Degré de dispersion d'un pigment de TiO_2 rutile dans différents liquides, en fonction :

- de la constante diélectrique
- du moment dipolaire.

SCHUR (69) a constaté des anomalies du même genre sur des dispersions de Bleu Phtalocyanine, pigment de structure moléculaire polaire-apolaire. Les esters acétiques montrent un pouvoir dispersant croissant lorsque la polarité diminue. Le butanol normal s'avère supérieur à l'éthanol, quoique moins polaire. De même la tendance à la floculation est généralement plus forte dans les hydrocarbures aliphatiques que dans les hydrocarbures aromatiques, alors que la polarité est nulle dans les deux cas.

En conclusion, on peut dire que la polarité et la constante diélectrique du solvant permettent de prévoir si un pigment donné va se disperser ou floculer. Mais ce ne sont pas là les seuls facteurs à considérer.

Les résultats précédents sont par ailleurs établis pour des systèmes pigment/liquide purs. La présence d'impuretés dans le système et, en premier lieu l'existence d'humidité sur le pigment, perturbe fortement le degré de dispersion par adsorption à l'interface. Ce point revêt tout son importance quand on sait que les pigments commerciaux sont rarement séchés à fond avant utilisation et que l'humidité, présente même à faible dose (0,1 à 0,5 %), est en quantité généralement suffisante pour former un film monomoléculaire sur les particules.

3) - Stabilité des dispersions de pigments.

Comme toute dispersion colloïdale, les dispersions de pigments en milieu aqueux ou organique sont des systèmes instables dans lesquels trouvent place deux processus distincts : la sédimentation et la floculation.

3. 1. - Sédimentation.

La sédimentation sous l'action de la pesanteur, conformément à la loi de STOKES, ne prend des proportions importantes qu'au dessus de la limite supérieure du domaine colloïdal, soit 1 micron environ. En dessous de cette valeur, elle est progressivement masquée par le mouvement Brownien pour disparaître complètement pour les très petites particules.

Rappelons que la chute des particules de pigment est fortement influencée par la forme et par la concentration de la dispersion. On observe, par exemple, pour les dispersions aqueuses d'oxyde de titane un ralentissement de la sédimentation lorsque la concentration est supérieure à 3 %.

3. 2. - Floculation.

La floculation résulte de l'association assez lâche et réversible des particules individuelles dispersées dans un liquide. La défloculation s'effectue par application de forces mécaniques relativement faibles ou par un changement des forces physiques à l'interface tel que par l'addition d'un produit tensioactif. Lorsqu'un pigment flocule, il sédimente si rapidement que l'effet contraire du mouvement Brownien devient négligeable.

3. 2. 1. - Mécanisme de la floculation.

La floculation s'explique par un déséquilibre entre les forces d'attraction et de répulsion. Ces forces sont régies par des relations complexes dans lesquelles entrent les propriétés physiques du milieu de dispersion, la proximité des particules, la présence d'une substance adsorbée à l'interface solide/liquide et l'existence de charges électriques. Il est généralement admis que la cause principale de la floculation est l'attraction entre particules due aux forces de VAN DER WAALS. Ces forces qui s'exercent en milieu aqueux comme en milieu organique non ionisant, ne sont appréciables que sur de très petites distances. Mais, sous l'influence du mouvement Brownien, les particules viennent suffisamment près les unes des autres, pour que l'attraction puisse se produire, surtout lorsqu'il s'agit de dispersions concentrées dans un milieu peu visqueux d'un solide à grande surface spécifique.

3. 2. 2. - Charges électriques portées par les particules.

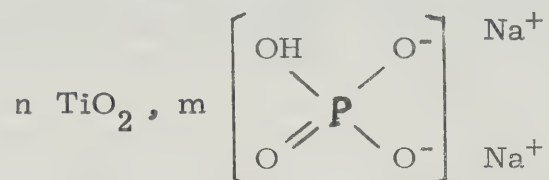
Les forces de VAN DER WAALS sont contrebalancées par des forces de répulsion d'origine électrocinétique. Ces forces résultent de l'ionisation de la surface des particules

ou de l'adsorption d'ions selon des processus qui diffèrent selon le milieu de dispersion.

Milieu aqueux.

La dispersion des pigments hydrophiles comme de tout colloïde micellaire s'accompagne de la formation à la surface de chaque particule d'une double couche électrique diffuse (70) provenant d'ions présents dans le milieu ou dans le pigment lui-même sous forme d'impuretés.

Ainsi l'oxyde de titane commercial obtenu par le procédé à l'acide sulfurique renferme environ 0,4 % de sulfates et phosphates alcalins. Cette quantité est suffisante pour former une double couche électrique par adsorption des ions phosphates, les particules devenant chargées négativement selon le schéma suivant(67):



Le potentiel électrocinétique ou potentiel zéta des particules est défini par la relation :

$$\zeta = \frac{4 \pi e d}{\epsilon}$$

e et d sont respectivement la charge électrique et l'épaisseur de la double couche et ϵ est la constante diélectrique du milieu. Ce potentiel est généralement inférieur à 100 millivolts pour la plupart des substances dispersées dans l'eau. Tant que le potentiel zéta est suffisamment élevé, les forces électrostatiques qui s'exercent à des distances plus grandes que les forces de VAN DER WAALS, constituent une barrière potentielle et la dispersion reste stable. Si le potentiel est abaissé en dessous d'une certaine valeur par addition par exemple d'un excès d'électrolytes, les particules peuvent avoir une énergie cinétique suffisamment élevée pour pouvoir traverser cette barrière et la floculation se manifeste sous l'action des forces de VAN DER WAALS. Tous les électrolytes sont des floculants à une concentration qui est inversement proportionnelle à leur valence. Par contre, l'action

défloculante est spécifique et dépend en premier lieu de la possibilité d'adsorption préférentielle d'un ion à la surface du produit solide.

Les électrolytes suivants ont été plus particulièrement signalés pour leur action dispersante vis-à-vis de l'oxyde de titane (68):

- Les chlorures d'aluminium et ferrique,
- les silicates et les phosphates de sodium
- surtout les anions polymères polyvalents comme les polysilicates et les hexamétaphosphates. L'efficacité de ces ions peut s'expliquer par le nombre important de leurs points d'attache à la surface des particules et leur faible mobilité qui s'oppose à leur élimination.

A titre indicatif, les concentrations optimales d'hexamétaphosphate de soude pour la dispersion et la refloculation de l'oxyde de titane sont respectivement de 0,9 et 50 g/l. Le pouvoir dispersant des phosphates se double d'un pouvoir séquestrant vis-à-vis des cations lourds. Le cation polyvalent qui provoquerait la floculation des particules chargées négativement est neutralisé par formation d'un ion complexe selon le type de réaction suivante.

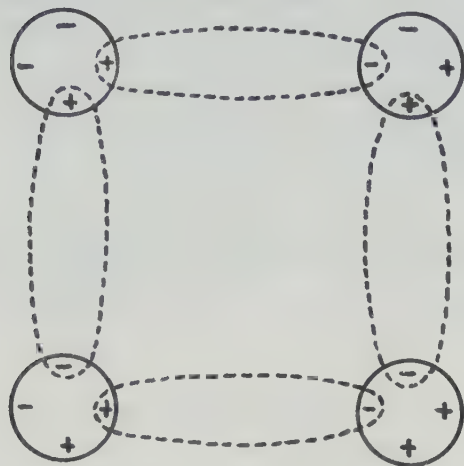


Milieu organique.

En milieu organique, les phénomènes électriques sont mal définis, et généralement de bien moindre importance qu'en milieu aqueux. On reconnaît toutefois qu'ils exercent une influence non négligeable sur la stabilité des dispersions de pigments, en particulier lorsqu'on a affaire à des liquides polaires.

En premier lieu, de même qu'en milieu aqueux, des charges électrostatiques peuvent se développer au cours des opérations de broyage, résultant des frottements entre solide et liquide. De telles charges, d'ailleurs temporaires, apparaissent principalement dans les liquides polaires à forte constante diélectrique. Elles permettent d'expliquer certains phénomènes de refloculation constatés au cours du broyage des pigments. On admet en effet, que chaque particule porte à la fois une charge positive et

négative. Puisque la masse totale du pigment ne montre aucune charge, la neutralisation des charges individuelles s'effectuerait par l'agglomération des particules selon le schéma ci-contre (71).



On observe, par ailleurs, que des particules solides dispersées dans un liquide polaire acquièrent une charge électrique dont le signe est toujours le même pour un liquide donné, indépendamment de la nature du solide. Dans l'état actuel des connaissances en ce domaine, deux hypothèses sont avancées pour expliquer la formation d'un potentiel équivalent à celui de la double couche ionique

en système aqueux : l'adsorption ionique et l'adsorption dipolaire.

Adsorption ionique.

De même qu'en milieu aqueux, dans les solvants organiques suffisamment ionisants et de constante diélectrique supérieure à 20 environ, il y aurait possibilité d'adsorption des électrolytes présents dans le pigment et formation d'une double couche ionique diffuse. Ce mécanisme est par contre inacceptable pour les milieux de constante diélectrique faible (72).

Adsorption dipolaire.

L'explication la plus plausible serait l'adsorption par l'intermédiaire de liaisons hydrogène des molécules polaires, avec formation à l'interface, d'une couche dipolaire qui serait équivalente à une double couche électrique non diffuse.

Cette dernière hypothèse est étayée par l'observation selon laquelle l'action défloculante vis-à-vis du TiO_2 est la plus forte dans les liquides à moment dipolaire élevé et dont la molécule contient un groupement adsorbable, notamment le groupement hydroxyle (68).

Si les dipôles sont orientés normalement à la surface du pigment, le potentiel de surface résultant de l'adsorption d'une monocouche de molécules polaires, est donné par une relation analogue à celle qui représente le potentiel zéta d'adsorption ionique en milieu aqueux :

$$\zeta = \frac{4 \pi \mu}{\epsilon}$$

μ , moment dipolaire des molécules adsorbées par unité de surface.

ϵ constante diélectrique du milieu.

Les valeurs élevées de ce potentiel d'adsorption dipolaire (par exemple 300 mV pour une dispersion de TiO_2 dans l'éthanol) devraient permettre de faire opposition aux forces floculantes de VAN DER VAALS. En fait, ce potentiel théorique est loin d'être atteint par suite de la possibilité qu'ont les dipôles de prendre une orientation désordonnée à l'interface. Cette mobilité des dipôles expliquerait que le potentiel de surface est généralement plus grand lorsque la molécule adsorbée contient une longue chaîne hydrocarbonée que lorsque la molécule est de petite taille.

3. 2.3. - Dispersion des pigments dans les mélanges de liquides. Influence de l'addition d'eau au milieu de dispersion.

Les considérations qui précèdent ne s'appliquent que pour des dispersions de pigments dans des liquides purs. L'effet de l'addition d'un deuxième liquide est différent selon les degrés de polarité respectifs du pigment et des deux liquides. Entre également en considération la miscibilité des deux liquides. Les observations que l'on trouve à ce sujet dans la littérature sont d'ailleurs souvent contradictoires. On peut, tout au moins dans les deux cas suivants, résumer ainsi le comportement des dispersions de pigments dans un mélange de deux liquides:

- Si les deux liquides sont miscibles et de même polarité que le pigment, le degré de dispersion, mesuré par le volume de sédiment présente dans le mélange une valeur intermédiaire entre celle qu'il aurait dans chacun des liquides pris séparément. Dans le cas d'une dispersion d'un pigment hydrophile dans un solvant

polaire, l'addition d'eau ou d'un liquide à forte constante diélectrique peut jouer un rôle stabilisant par accroissement du pouvoir ionisant.

- Si les deux liquides ne sont pas miscibles et de polarités différentes, il y a en général floculation. C'est en particulier, ce qui se produit lorsqu'on ajoute de l'eau à une dispersion d'un pigment hydrophile dans un milieu non polaire. Le pigment étant mouillé préférentiellement par l'eau, celle-ci se concentre à l'interface et forme un film qui isole les particules d'un contact direct avec le milieu. Lorsque les particules viennent suffisamment près l'une de l'autre, leurs films se soudent et le pigment flocule (73).

L'eau agit alors comme agent de liaison entre les particules. La quantité minimum nécessaire pour provoquer la floculation est un peu plus grande que celle qui formerait un film monomoléculaire. Comme exemple de ce cas, on peut citer les dispersions d'oxyde de titane dans les huiles minérales. Inversement, les dispersions aqueuses de certains noirs de carbone sont floculées par addition d'un hydrocarbure.

4) Schéma général de la dispersion des pigments en milieu organique.

Les principes précédents établis principalement pour un pigment d'oxyde de titane permettent de donner un schéma plus général de la dispersion en milieu organique. La dispersion rapide d'un pigment résulte de deux facteurs :

- d'une part du mouillage des particules, c'est-à-dire du remplacement de l'interface pigment/air par l'interface pigment/liquide ;

- d'autre part de la défloculation des particules sous l'effet de forces répulsives résultant de l'adsorption d'ions ou de molécules dipolaires.

Un pigment polaire se disperse mal dans les solvants non polaires même s'il est soumis à une action mécanique énergique. Puisque la tension superficielle des solvants organiques est généralement faible et inférieure à celle de l'eau, cette mauvaise dispersion résulte non pas d'un défaut de mouillage pris au sens

littéral du mot mais de l'absence de développement d'un potentiel de répulsion qui puisse s'opposer aux forces d'attraction de VAN DER WAALS. Il est donc nécessaire de faire la distinction entre les termes de mouillage et de dispersion qui sont souvent utilisés l'un pour l'autre.

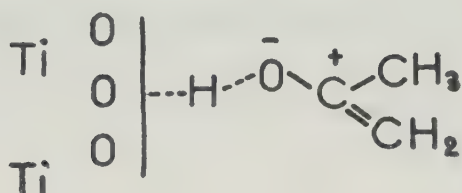
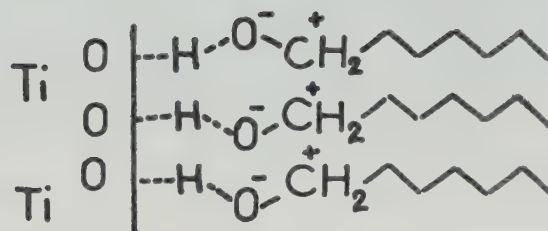
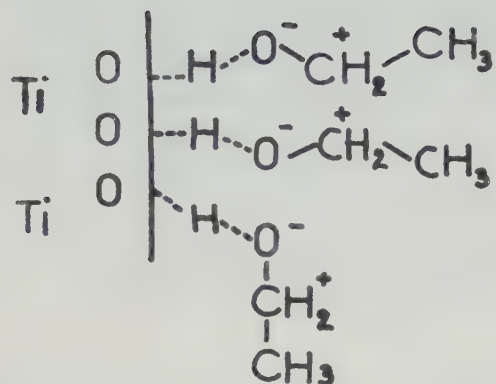
Pour des pigments et des solvants polaires, on a vu que la stabilité des dispersions dépend du potentiel de surface qui est lui-même fonction à la fois du moment dipolaire du solvant, de la possibilité d'adsorption et de l'orientation des molécules adsorbées. Dans le phénomène de dispersion, les constitutions chimiques du pigment et du solvant jouent donc un rôle essentiel. Il s'ensuit que la dispersion est essentiellement spécifique du système pigment-liquide considéré et que les principes généraux faisant intervenir la polarité, la constante diélectrique et différentes propriétés de l'interface se trouvent souvent en défaut.

Par ailleurs, la présence d'impuretés dans le pigment ou dans le solvant de dispersion explique les écarts dans les résultats observés par différents auteurs pour des systèmes identiques.

4. 1. - Cas particuliers des alcools et cétones.

En raison des valeurs notables de la constante diélectrique des alcools et cétones, la dispersion d'un pigment polaire, comme l'oxyde de titane, peut s'effectuer selon un processus d'adsorption ionique. Mais il semble, tout au moins pour les alcools, que l'adsorption dipolaire prédomine. On peut supposer que les molécules d'acétone intervenant sous leur forme énolique sont adsorbées par un processus analogue à celui des alcools, car il est connu que le tautomérisme augmente la probabilité de formation des liaisons hydrogène.

L'adsorption sur l'oxyde de titane des molécules d'acétone, d'éthanol et d'un alcool supérieur pourrait alors être schématisée de la façon suivante :



Par ailleurs, la résistance à la floculation des dispersions d'un pigment polaire dans les alcools et les cétones, augmente généralement avec la masse moléculaire du liquide de dispersion pour les deux raisons suivantes :

- l'allongement de la molécule a pour conséquence la réduction de la mobilité des dipôles à l'interface comme indiqué précédemment.
- l'augmentation de viscosité du milieu de dispersion qui va de pair avec l'augmentation de la masse moléculaire réduit la mobilité des particules dispersées.

L'amélioration de la stabilité des dispersions colloïdales par augmentation de la viscosité du milieu et réduction du mouvement brownien est un principe très général, valable pour tout système pigment-liquide. La résistance à la floculation se trouve également renforcée par la présence de plusieurs groupements adsorbables dans la molécule, par suite de l'accroissement du degré d'orientation des dipôles. C'est notamment le cas pour l'éthylène glycol qui est considéré par certains auteurs comme le meilleur solvant de dispersion de l'oxyde de titane après l'eau (68).

5) - Amélioration de la dispersion des pigments par l'utilisation d'agents tensio-actifs et de colloïdes protecteurs.

La réalisation d'une dispersion de pigment dans un liquide comporte, dans le cas le plus général, les trois étapes suivantes :

- la décomposition mécanique des agrégats en particules primaires,
- le mouillage du pigment et la dispersion des particules dans le milieu,
- le maintien de la dispersion dans un état stable qui consiste à empêcher la floculation des particules.

Les produits tensio-actifs trouvent leur utilisation dans chacune de ces opérations. Mais leur influence et leur mécanisme d'action sont différents selon qu'ils interviennent en milieu aqueux ou organique.

Rappelons qu'un produit tensio-actif est caractérisé par une structure polaire-apolaire qui conditionne le caractère d'hydrophilie et de lipophilie de la molécule (74). Celle-ci comporte deux parties :

- Un groupement fonctionnel qui lui assure un moment dipolaire important ainsi que l'affinité pour les surfaces polaires, l'eau en particulier.
- Une partie organique sans moment dipolaire notable, qui conditionne son affinité pour les solvants organiques de faible polarité.

5. 1. - Dispersions aqueuses de pigments.

Avant d'être correctement dispersé dans l'eau, un pigment en poudre doit être complètement mouillé. En effet, un pigment sec sous forme de poudre entraîne avec lui un important volume d'air qui le fait flotter à la surface du liquide, surtout s'il est hydrophobe. En présence d'un agent mouillant, les particules sont rapidement mouillées et décantent au fond de l'eau, mais sans être dispersées pour autant ; pour qu'elles le soient de façon satisfaisante, un agent dispersant est également nécessaire. En milieu aqueux, les deux problèmes, mouillage et dispersion, sont donc distincts et les principes mis en jeu sont suffisamment connus.

5. 1.1. - Agents mouillants.

Les agents mouillants abaissent la tension superficielle de l'eau en formant à sa surface une couche monomoléculaire, le groupement hydrophobe étant orienté vers l'extérieur et le groupement hydrophile vers l'intérieur. En abaissant la tension interfaciale solide-liquide, ils favorisent le remplacement de l'interface pigment-air par l'interface pigment-eau ainsi que l'adsorption des agents dispersants sur les particules de pigment hydrophobe. Si le pigment est hydrophile, la présence d'un agent mouillant n'est pas indispensable.

Il existe un très grand nombre d'agents mouillants, appartenant aux trois groupes principaux d'agents tensio-actifs, anioniques, cationiques et non ioniques. Ils abaissent la tension superficielle de l'eau de 72 dynes/cm à des valeurs comprises entre 25 et 35 dynes/cm, pour une concentration de 1 à 2 g/l. La quantité d'agent mouillant à utiliser dans une dispersion aqueuse est donc indépendante de la concentration du pigment.

5. 1.2. - Agents dispersants.

En milieu aqueux, les agents dispersants se comportent comme des électrolytes. La double couche électrique de potentiel zéta qui s'établit autour de chaque particule repousse les particules similaires et s'oppose à la floculation. On attribue également certaines floculations à des phénomènes d'électricité statique, les charges inégalement réparties à

l'intérieur ou à la périphérie des particules ayant tendance à s'équilibrer par l'agglomération. L'adsorption d'une couche monomoléculaire en distribuant la charge électrique uniformément à la surface de chaque particule supprime cette cause de floculation (71) .

Contrairement aux agents mouillants, les agents dispersants en milieu aqueux n'abaissent pas obligatoirement la tension superficielle et leur nombre est assez limité. A l'exception de quelques produits cationiques dont le pouvoir dispersant est d'ailleurs assez faible, les produits les plus utilisés à l'heure actuelle appartiennent essentiellement à quatre groupes d'agents tensio-actifs anioniques (75) :

- les polyphosphates de sodium,
- les sels de sodium des acides arylalcoylsulfoniques et les condensats des acides arylsulfoniques sur le formol,
- les sels de sodium des polyacides de faible masse moléculaire,
- les sels de sodium des acides lignine-sulfoniques.

Spécificité des agents dispersants.

L'efficacité des agents dispersants dépend essentiellement de leur aptitude à s'adsorber sur les particules de pigment. Les isothermes d'adsorption montrent effectivement que les produits les plus fortement adsorbés sont les meilleurs dispersants.

A titre d'exemple, on a pu faire les constatations suivantes dans le cas de l'oxyde de titane-anatase :

- le naphthalènesulfonate de sodium qui n'est pas adsorbé est sans aucun effet,
- le lignosulfonate de sodium qui est fortement adsorbé s'avère un excellent dispersant,
- le sulfonate de sodium du condensat naphthalène-formol est adsorbé moyennement et n'est qu'un dispersant médiocre. Il est par contre excellent pour l'oxyde de titane rutile.

Quantité de dispersant nécessaire.

La quantité d'agent dispersant est calculée d'après le

poids du pigment à disperser et non d'après la concentration dans l'eau comme pour l'agent mouillant.

Pour chaque système, il existe un rapport optimum dispersant-pigment qui réalise la meilleure défloculation. Au fur et à mesure que le dispersant est adsorbé, il augmente la charge électrostatique des particules ainsi que leur potentiel zéta et élargit la double couche électrique. Au delà de la saturation de la surface du pigment l'effet inverse se produit. Le dispersant non adsorbé augmente la concentration en électrolyte de l'eau, comprime la double couche et réduit le potentiel zéta .

D'un système à l'autre, la concentration optimum de dispersant varie dans des proportions importantes, de quelques centièmes pour cent à plusieurs pourcents par rapport au pigment. D'autre part, pour un système donné, plusieurs facteurs influent sur cette concentration optimum:

- La grosseur des particules.

La quantité de dispersant nécessaire pour recouvrir les particules d'une couche monomoléculaire augmente avec la surface spécifique du pigment. Lorsqu'un pigment est broyé en présence d'un dispersant, il faut donc s'attendre à ce que la concentration optimum de ce dispersant augmente avec la durée du broyage, au fur et à mesure de la désagrégation du pigment en particules primaires.

- Le pH du milieu.

A chaque système correspond une zone optimale de pH. Les dispersants anioniques agissent préférentiellement en milieu neutre ou alcalin, car en milieu acide, il se forme l'acide correspondant non ionisé.

- La concentration en électrolytes.

De petites quantités d'électrolytes augmentent l'efficacité du dispersant en élevant la charge négative des particules. Mais au delà d'une certaine concentration, les ions positifs de l'électrolyte neutralisent progressivement les charges négatives de la surface des particules, réduisent le potentiel zéta et provoquent finalement la floculation complète de la dispersion.

5. 1.3. - Colloïdes protecteurs.

Si l'on s'en tient à la définition donnée par MAC BAIN, le colloïde protecteur est une substance, électrolyte ou non, qui sous forme solvatée est adsorbée sur les particules, alors que l'action dispersante est liée à la production de charges électriques. En fait, il n'existe pas de distinction bien précise entre ces deux notions et les agents dispersants, comme tous les tensioactifs ioniques produisent simultanément ces deux effets.

Toutes les substances, pourvu qu'elles soient capables d'enrober les particules d'un film protecteur contribuent à la stabilisation des dispersions de pigment contre la floculation. L'enveloppe ainsi formée sert à la fois de liant entre le pigment et la phase aqueuse et protège les particules contre les influences extérieures, les électrolytes notamment. On peut alors considérer que les particules en suspension ont acquis les propriétés du colloïde protecteur lui-même (76). Lorsqu'on recherche un degré de dispersion optimum, ce produit est utilisé conjointement avec un agent dispersant.

L'influence du colloïde protecteur n'est pas une propriété générale de la substance mais dépend de la nature du pigment, du pH, de la présence d'électrolytes dans le milieu. L'adsorption interfaciale est moins rapide que celle des agents dispersants ; aussi doit-on les utiliser à des concentrations sensiblement plus fortes. Il s'établit par ailleurs un équilibre entre la fraction adsorbée et celle qui reste en solution. L'action de ce colloïde protecteur n'est donc en général complétée par un freinage de la sédimentation résultant de l'augmentation de viscosité du milieu et de la diminution de la mobilité des particules. Les substances faisant office de colloïde protecteur sont extrêmement variées. Ce sont principalement des polymères qui se présentent en solution aqueuse dans un état hautement colloïdal. C'est le cas d'un certain nombre de produits naturels tels que les gommes solubles (gomme arabique, adragante, alginates) les protéines (gélatine, caséine, albumine, colles) et les glucosides (saponine, dextrine).

On utilise également de plus en plus des macromolécules synthétiques : méthyl- et carboxyméthylcelluloses, alcool polyvinyle, polyvinylpyrrolidone et certains condensats d'oxyde d'éthylène.

5. 1.4. - Application des agents tensioactifs et des colloïdes protecteurs aux dispersions aqueuses de pigments.

Dans la réalisation pratique des dispersions aqueuses de pigments , les produits tensioactifs peuvent être incorporés à l'un des trois stades suivants : au cours de la fabrication du pigment, dans une opération de prétraitement ou au moment de l'application. Nous considérerons chacun de ces cas en citant quelques exemples à l'appui.

Fabrication des pigments.

Lorsque les pigments sont préparés par un procédé de précipitation, la présence d'un agent dispersant dans le bain permet de contrôler la grosseur des particules, par adsorption sur les microcristaux dès leur formation et avant qu'ils aient le temps de grossir ou de s'agglomérer. Un exemple est fourni par la préparation de certaines pâtes de colorants de cuve ou phtalocyanines. Le colorant brut dissous dans l'acide sulfurique est précipité dans un excès d'eau en présence d'agents dispersants sulfo-nés (77).

Prétraitement des pigments.

Les pâtes et les poudres dispersibles sont les matières premières utilisées généralement de préférence pour préparer les dispersions aqueuses de pigments. Le procédé de fabrication le plus simple consiste à broyer un pigment en présence d'agents dispersants et de colloïdes protecteurs. La pâte ainsi obtenue est transformée par séchage en une poudre aisément dispersible dans l'eau.

Il en est ainsi pour les colorants plastosolubles et certains colorants de cuve du commerce qui donnent des dispersions colloïdales stables pour la teinture et l'impression des textiles . L'affinité tinctoriale des colorants plastosolubles qui sont insolubles dans le bain de teinture se manifeste en effet par la diffusion de leurs fines particules à l'intérieur de la fibre (textiles synthétiques ou d'acétate de cellulose). La rapidité et la régularité de réduction des petites particules de colorants de cuve trouvent un intérêt dans le procédé de teinture à la continue du coton, dans lequel les dispersions doivent être stables et uniformes tout au long du traitement.

Application directe dans le milieu de dispersion.

Lorsqu'on peut se contenter d'un degré de dispersion moyen, le pigment brut peut être broyé directement dans le milieu aqueux servant à son utilisation ; l'opération longue et coûteuse que constitue le broyage est alors facilitée par la présence de produits tensio-actifs. Ces produits agissent tout d'abord comme détergents lorsque la surface du pigment est contaminée par une substance hydrophobe. L'agent dispersant permet également de réduire la durée de broyage, car au fur et à mesure de la décomposition des agglomérats il s'adsorbe sur les particules et empêche leur floculation. Si cela est compatible avec l'utilisation du pigment, la stabilité de la dispersion est ensuite améliorée par addition d'un colloïde protecteur du type polymère lyophile.

5. 2. - Dispersions organiques de pigments.

L'incorporation de pigments dans les milieux non aqueux présente de l'intérêt dans plusieurs domaines industriels et tout spécialement dans celui des revêtements utilisant des milieux oléorésineux. Les difficultés de dispersion sont les mêmes qu'en milieu aqueux et le champ d'action des agents tensioactifs est également très vaste, tant pour l'obtention des dispersions, que pour leur stabilisation.

En fait, il n'y a que peu de produits commerciaux signalés à cet usage. Pour ceux qui sont connus, règne une certaine confusion sur leur mécanisme d'action du fait qu'il n'est pas possible de faire une nette distinction entre leurs propriétés mouillantes, dispersantes et stabilisantes. Souvent ces trois propriétés se trouvent réunies en un seul produit. Contrairement à ce que l'on observe dans l'eau, il n'est pas question d'une réduction de la tension superficielle du milieu organique par un agent mouillant car celle-ci est déjà suffisamment basse.

D'autre part, dans les milieux de faible constante diélectrique, il est impossible d'admettre un mécanisme d'adsorption ionique avec production de charge électrique.

Les tensioactifs les plus efficaces en milieu organique sont encore ceux dont la molécule est de structure polaire-apolaire. Mais dans les solvants de faibles polarité, l'orientation se fait inversée, c'est-à-dire le groupe polaire adsorbé sur la particule et le groupe non polaire dirigé vers le milieu organique.

Le nombre de molécules adsorbables est plus étendu qu'en milieu aqueux. Mais, comme indiqué précédemment, seules sont douées de propriétés dispersantes, celles qui peuvent produire un potentiel de surface suffisamment élevé lié à l'orientation des dipôles à l'interface. Il n'existe pas de relation apparente entre les propriétés physico-chimiques de ces molécules et leur action mouillante ou dispersante sur les divers pigments ; l'agent tensioactif le plus approprié pour un système donné milieu-pigment ne peut être sélectionné que par voie empirique (77).

La quantité nécessaire de produit est généralement celle qui correspond à la formation d'une couche monomoléculaire. Lorsque la saturation du pigment en tensioactif est atteinte, un excès de ce dernier a généralement très peu d'effet adverse sur la dispersion, contrairement à ce qui se produit en milieu aqueux.

D'autre part, on constate que les tensioactifs sont efficaces surtout dans les milieux non polaires ou faiblement polaires (78) comme dans les hydrocarbures, les huiles, les plastifiants où ils se manifestent en facilitant le broyage, et en améliorant les propriétés rhéologiques des dispersions concentrées. Les tensioactifs semblent avoir par contre peu d'effet dans les milieux polaires, dans lesquels les pigments sont déjà suffisamment mouillés et dispersés. Ce résultat s'observe non seulement dans les liquides purs, comme nous l'avons montré précédemment, mais également dans les systèmes dispersés complexes comportant des polymères naturels ou synthétiques tels que dans les laques cellulosiques, les vernis et certaines peintures (66). Dans ce cas, le polymère jouerait un rôle analogue à celui du colloïde protecteur en milieu aqueux.

Signalons enfin, que l'addition d'eau aux dispersions organiques de pigments comportant un produit tensioactif de structure polaire-apolaire, provoque la floculation par déplacement de l'agent tensioactif adsorbé. Cet effet est plus marqué lorsque l'on a affaire à un pigment hydrophile, et à un milieu de dispersion de faible polarité (63).

5. 2.2. - Application des tensioactifs à la dispersion des pigments en milieu organique.

De nombreux produits tensioactifs sont cités dans la littérature le plus souvent dans des brevets qui sont

autant de recettes différentes. Pour les raisons déjà signalées, les milieux d'utilisation sont pour quelques exemples des solvants polaires, et dans la majorité des cas des milieux peu ou non polaires tels que : liants et solvants pour peintures, laques et vernis, encres d'imprimerie, élastomères et matières plastiques, compositions grasses cosmétiques, pharmaceutiques ou produits d'entretien. Les produits tensioactifs peuvent être introduits dans des procédés de prétraitement des pigments ou directement dans le milieu d'utilisation. Rappelons également leur application pour le passage direct d'une dispersion aqueuse à une dispersion organique.

Le tableau XIV comporte une liste des tensioactifs organiques les plus caractéristiques cités dans la littérature en ne considérant que les pigments organiques, d'oxyde de titane et de noir de carbone.

Quelques renseignements relevés dans la littérature complètent ces données empiriques :

- Ajoutés aux hydrocarbures et aux milieux oléorésineux, les acides gras n'ont une action dispersante que dans la mesure où ils réagissent avec le pigment métallique pour former un film monomoléculaire de savon, ce qui expliquerait leur inefficacité vis-à-vis du noir de carbone (63)(83).

- Dans les huiles minérales et les milieux oléorésineux pour peintures, la lécithine et le naphténate de zinc sont, selon la plupart des utilisateurs, des dispersants excellents de l'oxyde de titane, mais peu efficaces vis-à-vis des pigments organiques et du carbon-black. Dans un solvant polaire comme le glycérol, ces mêmes tensioactifs favoriseraient au contraire la floculation (79).

- Les tensioactifs les mieux appropriés à la dispersion des pigments dans les milieux polaires seraient de même nature que ceux qu'on utilise dans l'eau.

Prétraitement des pigments dispersibles en milieu organique.

Le pigment idéal est celui qui est capable de se disperser spontanément dans le milieu d'utilisation, en l'absence de techniques de broyage longues et onéreuses. Les fabricants de pigments comme les utilisateurs se sont efforcés depuis longtemps avec plus ou moins de succès d'atteindre ce but par la technique de l'enrobage.

TABLEAU XIV.

Tensioactifs utilisés pour la dispersion des pigments en milieu organique.

Pigment	Milieu	Tensioactif	Mode d'application	Référence
TiO ₂	Milieux non polaires			
	Milieu oléo-résineux	- Acides stéarique, oléique, naphthénique, résinique, abiétique	Prétraitement ou application directe	63
	"	- Sels de métaux lourds de ces acides surtout naphténate de zinc	" "	79
	"	- Lécithine	Application directe	
	"	- Amines et leurs sels d'acides organiques	Prétraitement ou application directe	75
TiO ₂	White spirit	- Naphténate de zinc	Application directe	68
		- Lécithine	"	68
	Benzène	- Acide oléique	"	63
Phtalocyanines et colorants de cuve	Milieu oléo-résineux	- Produits de condensation des acides gras sur les polyalcoylamines	Prétraitement	80
Phtalocyanines	"	Résinate de barium et Benzoate d'Aluminium	Prétraitement (Précipitation)	81 82
Carbon black	Xylène	Oléate de cuivre	Application directe	83
Carbon black	Milieu oléo-résineux	Amines et leurs sels d'acides gras	Prétraitement ou Application directe	84

TABLEAU XIV (suite).

Tensioactifs utilisés pour la dispersion des pigments en milieu organique

Pigment	Milieu	Tensioactif	Mode d'application	Référence
TiO_2	<u>Milieux polaires</u> Alcools Aliphatiques	Halogénures métalliques AlCl_3 , FeCl_3 , TiCl_4	Application directe	85
TiO_2	Alcools Aliphatiques inférieurs	Acides tannique et gallotannique	"	86
TiO_2 carbon black et pigments organiques	Ethylène glycol	Condensats - des acides naphthalène sulfoniques sur formol - des phénols sur les dérivés sulfométhyliques aromatiques	"	87
Carbon black	glycérol	Alcoylarylsulfonate de sodium	"	79

La modification de la surface des particules de certains pigments par voie chimique est une méthode développée plus récemment. Si elle ne fait pas intervenir de produits tensioactifs à proprement parler, la fixation de groupements organophiles sur les particules s'apparente à l'adsorption des tensioactifs.

Pigments enrobés.

Un certain nombre de procédés d'enrobage ont un autre but que celui de la recherche d'une bonne dispersibilité en milieu organique : amélioration du pouvoir couvrant et des propriétés optiques ; résistance au bronzage, au jaunissement de certains pigments. Nous ne ferons également que mentionner le cas des pigments enrobés de polymère, mélanges-maîtres servant plus spécialement à la teinture dans la masse des matières plastiques et des fibres artificielles et synthétiques.

Dans la majorité des cas, l'enrobage par des produits tensioactifs s'applique aux pigments hydrophiles afin de les rendre dispersibles dans les milieux peu ou non polaires. Le traitement va d'un simple mélange intime par broyage à l'adsorption d'une ou de plusieurs couches moléculaires du produit sur les particules de pigments.

Plusieurs études théoriques de cette technique en relation avec les propriétés de surface des particules de pigments ont été publiées par HARKINS (57) et ZETTLEMOYER (88). La difficulté du traitement ne réside pas tant dans le choix des dispersants, que dans la méthode employée pour les appliquer correctement à la surface des particules.

- Un premier groupe de procédés consiste à disperser le pigment dans un solvant organique contenant un tensioactif, puis à éliminer le solvant par évaporation. La difficulté est de préparer une dispersion du pigment hydrophile suffisamment poussée en milieu organique.

- Dans un deuxième groupe de procédés, qui donne généralement de meilleurs résultats, le traitement s'effectue en milieu aqueux, le pigment étant préalablement bien dispersé avant addition du tensioactif organique approprié.

Modification chimique superficielle des pigments.

Cas particulier des noirs de carbone.

La fixation chimique de groupements organophiles est une voie nouvelle particulièrement intéressante pour l'obtention de pigments dispersibles en milieu organique. Ainsi les pigments d'oxyde de titane sont couramment recouverts d'une pellicule d'hydroxyde métallique pour en améliorer certaines caractéristiques optiques. Leur dispersibilité dans les milieux non polaires est accrue si cette précipitation d'hydroxyde est effectuée en présence de polysiloxanes ou de sels des acides résinique et naphénique, conduisant à une combinaison plus ou moins définie avec la surface des particules (89).

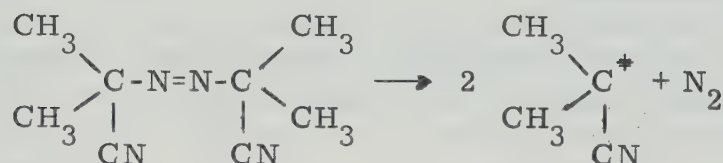
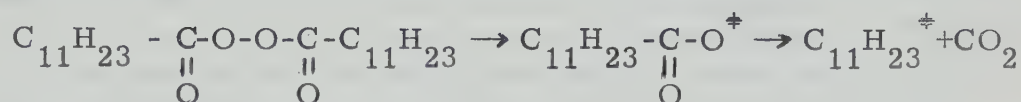
Cette technique s'adresse principalement aux noirs de carbone dont la structure superficielle complexe se prête plus facilement à des modifications que celle des autres pigments. Ainsi certains de ces noirs de carbone comportent des groupements hydroxyles ou carboxyles qu'on peut faire réagir, par exemple, avec des chlorosilanes dont les divers radicaux déterminent l'affinité pour les divers solvants organiques (90).

Par ailleurs, deux types de modification chimique ont été particulièrement étudiés ces dernières années par DONNET et collaborateurs (91)(92) : L'action des agents oxydants et la fixation de radicaux libres.

L'oxydation du noir de carbone fait apparaître un caractère hydrophile qui va de pair avec l'augmentation de la teneur en oxygène combiné. Ainsi par ébullition dans les solutions d'acide nitrique, la teneur en groupes -COOH superficiels croît avec la durée du traitement et la concentration en acide nitrique. Elle atteint près de 10 % pour un traitement de 24 heures dans une solution à 40 %. Les noirs oxydés donnent des dispersions colloïdales très stables dans l'eau et dans les solvants polaires comme les alcools, le glycol, le DMF.

Des recherches récentes ont mis en évidence le caractère radicalaire des noirs de carbone. Les radicaux libres peuvent en effet se combiner aux valences libres superficielles ainsi qu'à certains groupements chimiques notamment quinoniques ou aroxyliques. En pratique, le noir de carbone dispersé dans un solvant organique est traité par des substances génératrices de radicaux

libres comme le peroxyde de lauroyle ou l'azobisisobutyronitrile (AZBN) :



Les pigments traités aux radicaux peroxydiques ont un caractère hydrophobe très marqué et se dispersent facilement dans les solvants apolaires ou faiblement polaires comme les hydrocarbures aromatiques ou chlorés. Les noirs portant des radicaux isobutyriques présentent une grande affinité pour les solvants polaires comme le diméthylformamide.

Application directe dans le milieu de dispersion.

Les tensioactifs trouvent un usage très important dans le broyage des pigments dans les milieux huileux et oléorésineux qui est l'une des principales étapes de l'industrie des revêtements. Les agents mouillants et dispersants utilisés dans ce but et indiqués par ailleurs dans le tableau XIV, sont généralement solubles dans les huiles et insolubles dans l'eau.

Dans le cas des peintures, il convient de signaler qu'on recherche souvent un compromis entre les exigences d'un degré de dispersion suffisamment poussé et d'un comportement satisfaisant au stockage. Les peintures trop bien défloculées donnent en effet, lors d'un stockage prolongé, un dépôt compact difficile à remettre en dispersion, alors que l'agitation avant emploi suffit à disperser un dépôt plus lâche constitué de particules partiellement floculées. Ce résultat est obtenu par l'addition de tensioactifs en quantités contrôlées.

Flushing.

La majorité des pigments minéraux et organiques sont préparés ou traités en milieu aqueux d'où ils sont isolés par filtration, séchage et pulvérisation. Il est possible et souvent

plus avantageux, comme nous l'avons déjà signalé antérieurement (2° partie - 1. 1.3.), de les faire passer directement sans filtration ni séchage intermédiaire d'une dispersion aqueuse à une dispersion dans le milieu organique d'utilisation finale. Le flushing ou embouage est limité aux milieux organiques non miscibles à l'eau, et s'applique surtout aux milieux huileux et oléorésineux pour peintures.

Certains pigments organiques dont la surface est naturellement plus lipophile qu'hydrophile s'embouent sans additif. Mais, dans la majorité des cas, il est nécessaire d'opérer en présence d'agents tensioactifs dont le groupement polaire est adsorbé à la surface des particules et déplace l'eau tandis que l'extrémité non polaire dirigée vers l'extérieur rend le pigment plus hydrophobe. Dans ce but, une grande variété de produits sont encore recommandés et plus particulièrement ceux du type cationique (58) : sels d'ammonium quaternaire à longue chaîne, amines grasses ou à fonction alcool et leurs sels.

6) - Conclusions des données bibliographiques et des considérations théoriques.

En milieu organique, plus encore qu'en milieu aqueux, les problèmes complexes liés à la dispersion des pigments reposent sur le mécanisme de l'adsorption à l'interface solide-liquide sous ses multiples aspects :

- Adsorption du liquide de dispersion dans le cas le plus simple,
- Adsorption sélective dans le cas des milieux à plusieurs composants et en présence d'agents tensioactifs.
- Nombre de couches et orientation des molécules adsorbées.
- Influence de la présence d'eau adsorbée à la surface du pigment.

La plupart de ces données font encore défaut à l'heure actuelle. Il faut en chercher la raison non pas dans le manque d'intérêt des systèmes dispersés, mais dans la grande complexité de leur étude. Il est en effet difficile de se faire une idée exacte de l'importance relative des nombreux facteurs qui entrent en jeu. C'est pourquoi,

dans ce domaine, les méthodes empiriques de fabrication et d'utilisation des pigments sont très en avance sur les recherches fondamentales.

Un certain nombre de produits tensioactifs sont préconisés pour faciliter la dispersion des pigments en milieu organique mais leur mécanisme d'action est encore assez mal connu. Comparés aux dispersants aqueux, ces produits se caractérisent par une efficacité moindre et par une très grande spécificité du système pigment-milieu de dispersion. Leur influence se manifeste surtout lors de la dispersion des pigments hydrophiles dans les milieux de faible polarité.

Dans les milieux polaires tels que les alcools, les cétones et les solvants miscibles à l'eau en général, ils n'ont qu'une action limitée et leur emploi s'avère bien moins nécessaire. Il semble dans ce cas, que les tensioactifs de type aqueux soient les plus appropriés à condition toutefois qu'ils soient solubles.

Il faut enfin reconnaître qu'aucune théorie actuelle ne donne une interprétation entièrement satisfaisante de ces différents résultats.

CHAPITRE II.

RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Notre travail a été orienté sur les deux points suivants :

- Recherche d'agents tensioactifs susceptibles d'améliorer la dispersion du Bleu d'Indanthrène et de l'oxyde de titane en milieu acétonique.

- Examen des dispersions de ces mêmes pigments dans les mélanges acétone-eau .

1) - Recherche d'agents tensioactifs dans l'acétone.

Comme nous l'avons mis en évidence dans le chapitre précédent, un solvant polaire tel que l'acétone doit être a priori assez peu sensible à la présence d'agents tensioactifs.

Une partie importante de notre travail a cependant consisté à vérifier l'influence des produits les plus divers sur les dispersions acétoniques de pigments. L'action dispersante de certains dérivés végétaux revendiqués par un brevet, a notamment fait l'objet d'un examen détaillé; (86).

1. 1. - Méthodes expérimentales.

1. 1. 1. - Purification de l'acétone et des pigments.

Pour éliminer toute influence extérieure à celle des tensioactifs à examiner, tous nos essais ont été effectués avec de l'acétone et des pigments purifiés. L'acétone technique a été purifiée selon une méthode décrite par ROSANOFF et EASLEY (93). Après trois heures d'ébullition sous reflux en présence de KMnO_4 , elle était séchée sur K_2CO_3 , puis distillée dans un appareillage rodé.

La poudre de Bleu Solanthrène R S 100 % et l'oxyde de titane anatase étaient lavés successivement à l'eau distillée et à l'acétone purifiée pour éliminer le faible pourcentage d'impuretés solubles.

1. 1.2. - Mesure de la tension superficielle.

En raison de leur volatilité la tension superficielle des solutions acétoniques était mesurée par la méthode d'ascension capillaire par application de la loi de JURIN :

$$\gamma = \frac{1}{2} r h g \rho$$

tension superficielle en dynes/cm

g accélération de la pesanteur soit 981 c g s

ρ poids spécifique de la solution en g/cm³

r rayon moyen du tube capillaire en cm

h hauteur de la colonne de liquide en cm.

Le rayon moyen du capillaire était déterminé au microscope à oculaire micrométrique. En fait, la section de nos capillaires utilisés n'était pas rigoureusement circulaire, mais elliptique. Pour une ellipse dont les axes sont 2 a et 2 b, le rayon équivalent est donné par la relation :

$$r = \frac{a b}{\left(\frac{a^2 + b^2}{2} \right)^{1/2}}$$

Pour mesurer l'ascension capillaire, on utilisait le même dispositif que pour les déterminations de la viscosité des solutions acétoniques (1ère Partie, II 5.2.2.). La solution était introduite dans un tube fermé plongeant dans un bain thermostaté au 1/25^e de degré, un robinet à trois voies permettant de mettre la partie supérieure du capillaire en communication avec l'atmosphère intérieure. Avant chaque mesure, on nettoyait soigneusement le capillaire au mélange sulfochromique. L'ascension du liquide était suivie au cathétomètre à 1/10^e de mm. près, la hauteur étant repérée à l'équilibre, soit après environ une demi-heure. A titre d'exemple, on a relevé les valeurs suivantes lors de la mesure de la tension superficielle à 25° de l'acétone purifiée :

Capillaire de section elliptique

a = 187,5 μ

b = 170,3 μ

r = 178,4 μ

$$\rho_{25^{\circ}} = 0,784 \text{ g/cm}^3$$

$$h = 3,215 \text{ cm}$$

$$\gamma = 24,14 \text{ dynes/cm (22,17 d'après TIMMERMANS(18))}$$

1. 1.3. - Choix d'un test d'évaluation de l'action dispersante.

Des méthodes spécifiques sont proposées par plusieurs auteurs pour l'évaluation des tensioactifs aqueux. Elles consistent à broyer le pigment brut en présence des produits à tester, puis à faire un examen colorimétrique de la dispersion obtenue. L'exécution de ces méthodes comprend soit une simple mesure d'opacité de la dispersion après les dilutions convenables (68)(94), soit un broyage en présence d'un deuxième pigment, plus dur et de couleur différente du premier, suivi de la comparaison de la couleur de la dispersion avec celle d'échantillons témoins. (95).

Pour nos essais, nous avons également adopté un test de broyage du pigment dans une solution acétonique du tensioactif. Quel que soit le mécanisme d'action des tensioactifs, accélération du processus de désagrégation mécanique, ou protection des particules primaires contre la floculation, l'action dispersante doit en effet se manifester par un meilleur degré de dispersion final. Sur la dispersion broyée, on déterminait ensuite la vitesse de sédimentation par centrifugation ou sous l'action de la pesanteur selon que l'on se trouvait en présence ou non d'acétate de cellulose. Chaque série de broyages était accompagnée d'un essai témoin effectué dans les mêmes conditions de concentration, durée et charge du broyeur à billes.

1. 2. - Influence de divers tensioactifs sur les dispersions acétoniques de pigments.

Nos essais ont porté sur une cinquantaine de produits les plus divers, examinés tant sur oxyde de titane que Bleu d'indanthrène à des concentrations variant de 0,2 à 2 % par rapport au pigment, selon leur solubilité dans l'acétone. La concentration des dispersions en pigment variait de 5 à 30 %. Pour les broyages en présence d'acétate de cellulose, ce polymère était utilisé à raison de 20 % par rapport au pigment.

La majorité des tensioactifs étaient des produits commerciaux que l'on peut classer en deux groupes :

- Produits spécifiquement aqueux appartenant aux différents types : anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères.

- Produits préconisés pour le milieu organique, pour la fabrication des peintures en particulier tels que : amines grasses et leurs sels, amines oxyéthylénées, alcoylphénols oxyéthylénés, acides résinique, naphténique et leurs sels de zinc ou cobalt, lécithine. Nous avons complété cette liste par des alcools gras, des acides gras et leurs esters, ainsi que des huiles de silicones.

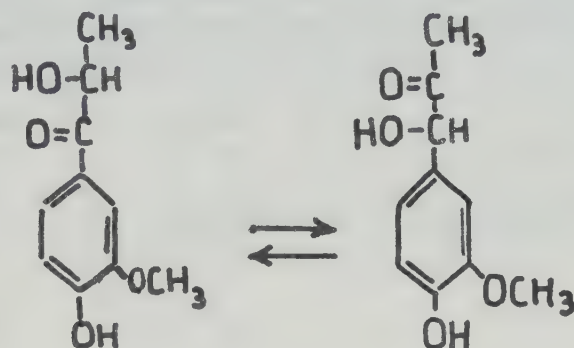
Les résultats observés peuvent se résumer ainsi :

Bleu d'Indanthrène : pas de modification significative du degré de dispersion quels que soient le tensioactif et la composition du milieu ;

Oxyde de titane : pas de modification du degré de dispersion en présence de tensioactifs aqueux. Après broyage en présence de produits spécifiques des milieux non polaires comme les naphténates et la lécithine, le degré de dispersion était inférieur à celui des témoins correspondants, mais l'écart n'était plus sensible en présence d'acétate de cellulose.

1. 3. - Influence de certains produits végétaux :
tanins et lignine.

Le maillon de base de la structure de la lignine serait la *p*-hydroxypropiovanillone ou sa forme tautomère qui est susceptible de se condenser sur elle-même :



Pour nos essais, nous avons disposé des échantillons suivants :

- deux échantillons de tanin dont l'un était un tanin à l'éther du commerce et l'autre a été obtenu par purification d'un extrait de sumac contenant 10 % d'acide tanique ;

- deux échantillons de lignine de sapin : l'un extrait au dioxanne d'une teneur de 14 % en groupement $-OCH_3$, déterminée par la méthode de GISLEY, l'autre extrait à l'acide acétique d'après un procédé décrit par FRIEDRICH (96).

Nous avons examiné en même temps l'influence de l'acide gallique et du vanillal. Dans le tableau XV sont rassemblés les résultats obtenus dans les conditions opératoires suivantes :

Broyage : 2 heures

Concentration des dispersions : 20 %

Concentration en tensioactif : 2 % par rapport au pigment
(soit 0,5 % par rapport à l'acétone).

Détermination de la fraction de pigment sédimenté sous
l'influence de la pesanteur après une heure.

La tension superficielle des solutions acétoniques des différents produits a été mesurée à 25° C par la méthode d'ascension capillaire. On a par ailleurs vérifié que la viscosité de ces solutions était pratiquement la même que celle de l'acétone pure (0,307 cp. à 25° C)

TABLEAU XV.

Nature du tensioactif	Tension superficielle	% TiO_2 sédimenté	% Bleu d'Indanthrène sédimenté
Témoin	22, 14	100	35
Tanin à l'éther	22, 14	55	20
Tanin extrait du sumac	22, 03	95	33
Lignine au dioxanne	22, 10	71	32
Lignine à l'acide acétique	22, 12	75	33
Acide gallique	22, 10	99	35
Vanillal	22, 05	99	35

Les mêmes broyages ont également été effectués en présence d'acétate de cellulose (20 % par rapport au pigment).

Ces résultats vérifient que la tension superficielle de l'acétone n'est pratiquement pas modifiée par l'addition de produits tensioactifs.

L'action dispersante des échantillons de tanins et de lignines, variable selon leur origine, est sensible vis-à-vis de l'oxyde de titane, plus faible vis-à-vis du Bleu d'Indanthrène. L'acide gallique et le vanillal sont par contre sans influence, ce qui semble indiquer que le pouvoir dispersant de ces dérivés végétaux est lié à leur structure macromoléculaire.

Enfin, lorsque le milieu de broyage contient de l'acétate de cellulose, on ne constate, comme précédemment, plus aucune modification du degré de dispersion par rapport aux témoins broyés sans tensioactifs.

1. 4. - Conclusions.

Le nombre et la diversité des produits examinés nous portent à conclure que les tensioactifs de type aqueux sont sans influence sur la dispersion des pigments en milieu acétonique. Certains de ceux qui sont recommandés pour les milieux non polaires favoriseraient plutôt la floculation des particules d'oxyde de titane.

Seuls des dérivés végétaux macromoléculaires fortement polaires comme les tanins et la lignine montrent un certain pouvoir dispersant, plus important pour l'oxyde de titane que pour le Bleu d'Indanthrène. Mais dans tous les cas, l'action dispersante ou floculante des produits tensioactifs est assez faible et se trouve masquée par l'effet de colloïde protecteur de l'acétate de cellulose.

2) - Examen des dispersions de pigments dans les mélanges acétone-eau.

Lors de la préparation industrielle des dispersions organiques de pigments, l'introduction de petites quantités d'eau est difficilement évitable. C'est pourquoi, il nous a paru utile d'examiner l'influence de la teneur du milieu acétonique en eau sur la stabilité et le degré de dispersion.

2. 1. - Influence de la composition du mélange sur la stabilité des dispersions.

Nous avons déterminé à 25°C les valeurs de la densité et de la viscosité des mélanges acétone-eau ainsi que des solutions à 0,3 % d'acétate de cellulose dans ces mélanges (Tableau XVI et figure 19). Alors que la densité croît progressivement lorsqu'on passe de l'acétone à l'eau, on remarque que la viscosité du mélange passe par un maximum pour une teneur en eau de 65 %.

D'autre part, on a représenté sur cette figure 19, la stabilité dans les mêmes mélanges, des dispersions à 0,5 % des deux pigments considérés, par la fraction sédimentée après une heure sous l'action de la pesanteur. Les courbes correspondantes présentent une allure très différente. Dans le cas de l'oxyde de titane (courbe 1) la stabilité passe par un maximum correspondant sensiblement au maximum de viscosité du mélange, en accord avec la loi de STOKES. Par contre, la stabilité des dispersions de Bleu d'Indanthrène diminue régulièrement de l'acétone à l'eau ; ce comportement semble indiquer que vis-à-vis de la loi de STOKES, la floculation partielle des particules l'emporte sur l'augmentation de densité et de viscosité du milieu. Ces résultats confirment également le caractère moins hydrophile du Bleu d'Indanthrène comparativement à l'oxyde de titane.

TABLEAU XVI.

Composition du mélange		Densité d_o	Viscosité à 25°C η_o (cp)	Viscosité à 25°C. Solutions à 0,3 % d'acétate (cp)	Viscosité relative η_r
Acétone	eau				
100		0,786	0,310	0,434	1,40
97,5	2,5	0,795	0,341	0,460	1,35
95	5	0,803	0,370	0,500	1,35
92,5	7,5	0,811	0,395	0,55	1,39
90	10	0,819	0,430	0,615	1,43
85	15	0,833	0,512	0,780	1,525
80	20	0,846	0,613	0,973	1,59
70	30	0,872	0,835	1,372	1,64
60	40	0,895	1,051	1,830	1,74
50	50	0,913	1,240	-----	-----
40	60	0,932	1,305	Insolubilisation de l'acétate de cellulose	
30	70	0,950	1,360		
20	80	0,970	1,245		
10	90	0,984	1,100		
	100	0,997	0,894		

On a déterminé par centrifugation la stabilité des dispersions préparées dans les mêmes mélanges acétone-eau mais en présence d'acétate de cellulose. A titre d'exemple, la figure 20 représente la fraction sédimentée dans les mêmes conditions de centrifugation de quelques dispersions diluées (0,5 à 1 %) de pigments enrobés obtenus comme nous l'avons indiqué dans la deuxième partie.

Dans tous les cas, on remarque que la fraction décantée diminue lorsque la teneur en eau augmente, passe par un minimum pour une teneur en eau comprise entre 20 et 30 %, puis augmente pour retrouver vers 40 % la même valeur que celle observée dans l'acétone pure. Au delà de 40 %, commence la précipitation de l'acétate de cellulose. En présence d'acétate de cellulose et dans le domaine de solubilité de ce dernier, le comportement des pigments d'oxyde de titane et de Bleu d'Indanthrène est donc identique. Le maximum de stabilité est vraisemblablement fonction de la concentration en acétate. On a vérifié qu'il se situe entre 20 et 30 % lorsque cette concentration est comprise entre 0,1 et 1 %.

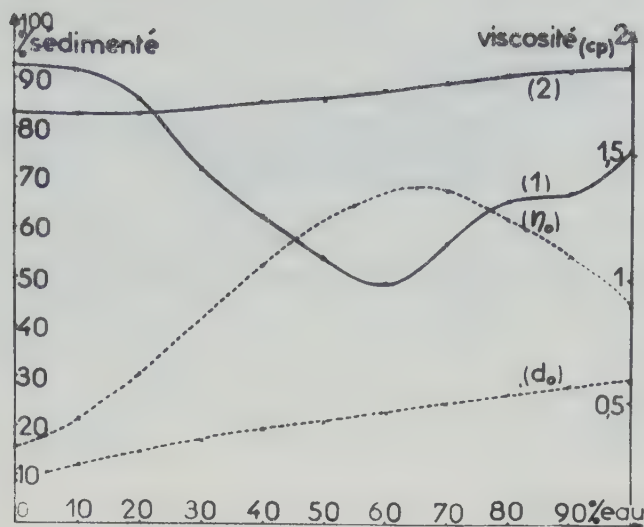


Figure 19

Stabilité des dispersions dans les mélanges acétone-eau.

- (1) TiO₂ anatase
- (2) Bleu d'Indanthrène
- (η₀) Viscosité des mélanges
- (d₀) Densité des mélanges

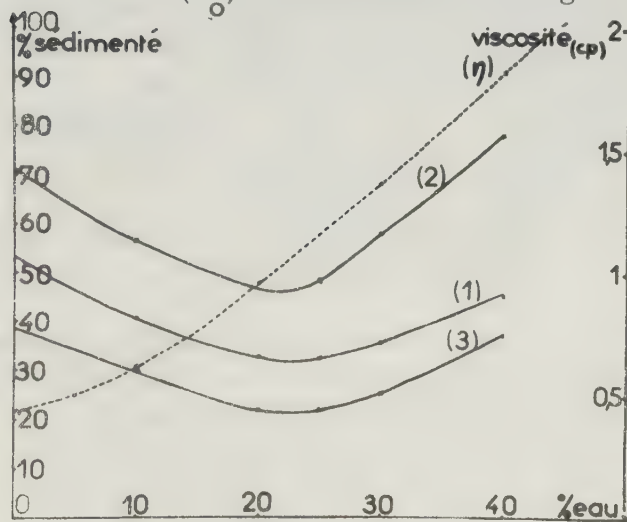


Figure 20

Stabilité des dispersions dans les mélanges acétone-eau ,
en présence d'acétate de cellulose.

- (1) TiO₂ broyé (dg 0, 22μ)
- (2) Bleu d'Indanthrène broyé (dg 0, 31μ)
- (3) Bleu Micracète R (dg 0, 095μ)
- (η) Viscosité d'une solution à 0,3 % d'acétate de cellulose.

2. 2. - Influence de la composition du mélange sur le degré de dispersion.

L'amélioration de la stabilité des dispersions par addition d'eau en présence d'acétate de cellulose peut provenir à la fois de l'augmentation de densité et de viscosité du milieu et d'une défloculation partielle. Pour faire la part de ces divers facteurs, nous avons déterminé par la méthode de centrifugation les répartitions de grosseurs de particules des dispersions correspondantes. On a obtenu le diamètre moyen à l'aide du graphique de probabilité et représenté sa variation avec la composition du mélange (Figure 21). Toutes les courbes présentent, pour une teneur en eau 8-10 %, un minimum d'autant plus accusé que la valeur initiale du diamètre moyen est plus forte, ce qui semble indiquer qu'il y aurait défloculation d'un certain nombre de floculats existant dans les dispersions acétoniques, y compris les plus fines. Cette hypothèse a d'ailleurs été confirmée par l'examen turbidimétrique des dispersions dans le proche infrarouge par la méthode décrite précédemment (1ère Partie, II, 3). Sur la figure 22, la position des courbes de transmission pour des teneurs en eau de 10 et 20 % des dispersion acétoniques d'oxyde de titane et de Bleu Micracète R est bien conforme aux variations du diamètre moyen déterminé par centrifugation.

2. 3. - Interprétation des résultats. - Propriétés des mélanges binaires acétone-eau.

Nous venons de voir que le comportement différent du Bleu d'Indanthrène et de l'oxyde de titane dans les mélanges acétone-eau devient sensiblement analogue lorsqu'on ajoute au milieu de dispersion une petite quantité d'acétate de cellulose. L'amélioration du pouvoir défloculant du milieu acétonique vis-à-vis de ces pigments par addition d'environ 10 % d'eau, doit pouvoir s'expliquer en faisant appel aux propriétés des mélanges binaires acétone-eau.

Il est en effet connu qu'un mélange de deux solvants présente pour une composition donnée, vis-à-vis de certains hauts polymères, un meilleur pouvoir solvant que les deux constituants pris séparément. Dans un nombre important de cas, on observe même la solubilisation d'un polymère qui est insoluble ou subit tout au plus un début de gonflement dans chacun des deux constituants pris séparément.

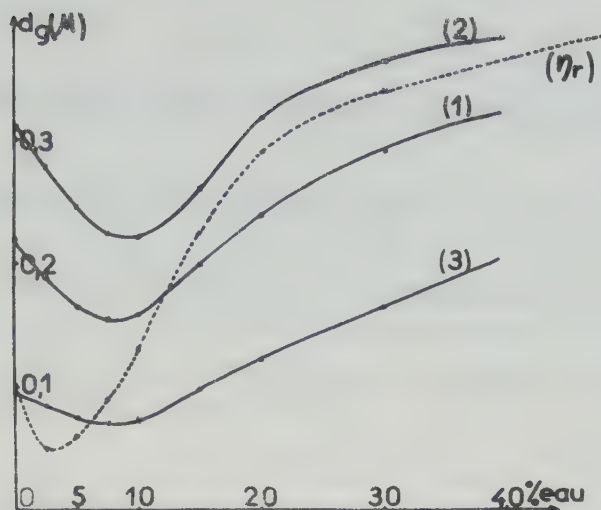


Figure 21

Influence de la teneur en eau sur le diamètre moyen en présence d'acétate de cellulose.

- (1) TiO_2 broyé
- (2) Bleu d'Indanthrène broyé
- (3) Bleu Micracète R
- (η_r) Viscosité relative d'une solution à 0,3 % d'acétate de cellulose.

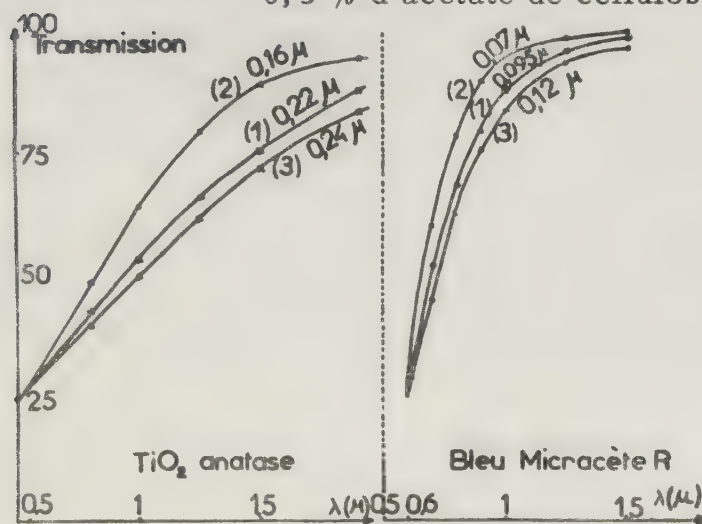


Figure 22

Transmission des dispersions dans le proche infrarouge en milieu acétone - eau.

- (1) Acétone pure
- (2) Acétone-eau 90/10
- (3) Acétone-eau 80/20

Plusieurs théories ont été avancées pour expliquer cette propriété :

- le mélange des deux liquides forme un complexe qui est solvant du polymère ;
- l'un des constituants donne avec le polymère un solvate qui se dissout dans le deuxième constituant ;
- chaque constituant provoque une solvation sélective, en agissant sur un groupement polaire du polymère qui comporte deux groupements polaires caractéristiques ;
- l'un des solvants provoque la désassociation de l'autre, ou en modifie la nature rendant ainsi les groupements fonctionnels capables de solvater plus facilement le polymère.

Les derniers travaux portant sur ce sujet tendent à prouver que la dernière hypothèse est la plus vraisemblable, du moins pour ce qui est de l'acétone (97)(98); A beaucoup de points de vue, l'acétone peut être considérée comme un liquide partiellement associé, son comportement étant intermédiaire entre les liquides normaux (hydrocarbures) et les substances fortement associées (eau, acides, alcools). Cette association serait due aux forces de Van der Waals et aux attractions électrostatiques entre molécules de moment dipolaire élevé ($\mu = 2,85$ Debyes). L'addition d'eau en provoquant un changement dans la nature de l'association des molécules d'acétone entraînerait une amélioration du pouvoir solvant pour l'acétate de cellulose. L'amélioration, d'ailleurs assez faible du fait que l'acétone pure est déjà un très bon solvant de ce polymère, se manifeste en particulier par une diminution de la viscosité relative. Pour une solution à 0,3 % d'acétate de cellulose, on remarque en effet que la viscosité relative passe par un minimum pour une teneur en eau de l'ordre de 3 à 4 % (Figure 21).

La similitude qui existe en chimie colloïdale entre la solvation d'un polymère et la dispersion de particules solides s'étend également aux mélanges binaires. Lorsque le solide dispersé peut donner lieu, de par sa constitution, à une interaction moléculaire avec les groupements fonctionnels du solvant, le pouvoir défloculant est optimum pour une certaine composition du mélange (99). Mais comme l'ont observé PALIT (100) et MARDLES (101), pour de nombreux mélanges binaires, l'addition d'une faible quantité de polymère modifie les caractéristiques de la dispersion. Quel que soit le comportement du solide considéré dans le mélange binaire, le degré de dispersion devient alors optimum pour une composition proche de

celle qui présente les meilleures propriétés solvantes pour le polymère.

Ce résultat peut s'interpréter par l'adsorption du polymère sur les particules qui se comporteraient alors vis-à-vis du milieu de dispersion comme le polymère lui-même. En fonction de la composition du mélange, le degré de dispersion dépendrait de l'équilibre entre deux forces opposées tendant à défloculer ou agglomérer les particules solvatées.

Cette hypothèse d'une plus forte solvation par l'acétone aqueuse des macromolécules d'acétate de cellulose adsorbées sur les particules de pigment permettrait d'expliquer le meilleur pouvoir défloculant observé pour le mélange acétone-eau 90/10.

CONCLUSIONS GENERALES.

Dans notre étude qui avait essentiellement pour but de rechercher les conditions d'obtention de dispersions stables de pigments en milieu organique, nous avons limité notre expérimentation aux dispersions de colorants de cuve et d'oxyde de titane dans l'acétone.

De tous les facteurs qui affectent l'état d'une dispersion, la grosseur de la particule dispersée est, de toute évidence, le plus important : sa détermination est donc à la base de toutes les études de chimie colloïdale.

Dans la première partie de notre travail, nous avons passé en revue diverses techniques de déterminations granulométriques applicables à des dimensions de particules généralement inférieures au micron. L'ultrafiltration à travers des membranes calibrées qui constituerait un moyen d'étude de dispersions dans un liquide organique pur devient impraticable en présence d'un polymère comme l'acétate de cellulose, additif indispensable pour l'obtention de bonnes dispersions. L'examen turbidimétrique de la lumière transmise dans le proche infra-rouge nous a permis, dans quelques cas de repérer, pour un pigment donné, de faibles variations du degré de dispersion mais cette méthode ne présentait cependant pas, pour l'étude envisagée, une généralité d'emploi suffisante. L'étude systématique de la sédimentation par centrifugation, recoupée par des examens au microscope électronique, s'est avérée la meilleure méthode pour obtenir, dans le cas de nos dispersions, des courbes de répartition granulométriques significatives. Malgré les approximations qu'implique une incertitude sur le facteur de forme des particules, cette technique présente l'avantage de mesurer les dimensions de celles-ci dans le milieu même où elles se trouvent dispersées.

La deuxième partie de notre étude a été consacrée aux réalisations des dispersions de pigments en milieu acétonique. L'expérience ayant démontré le rôle indispensable d'un colloïde protecteur comme l'acétate de cellulose pour espérer aboutir à des dispersions stables, nous nous sommes efforcé d'incorporer dans un tel polymère le pigment à l'état de dispersion le plus poussé.

Le broyage classique du pigment brut en milieu d'acétate de cellulose dissous dans l'acétone ne conduit qu'à un degré de dispersion limité. On peut cependant améliorer ce dernier par addition d'un peu d'eau à la solution organique provoquant une certaine gélification de l'acétate. Des dispersions plus fines ont cependant été obtenues par des méthodes de condensation à partir de dérivés solubles des colorants anthraquinoniques utilisés comme pigments. Enfin, les meilleurs résultats furent obtenus par teinture du substrat cellulosique.

Dans une troisième partie, nous avons exposé notre essai d'étude physicochimique de la dispersion des pigments en comparant, sur la base de nos connaissances actuelles en chimie colloïdale, les propriétés des dispersions en milieu aqueux et en milieu organique. Considérant le rôle important que joue l'emploi des agents tensioactifs pour la préparation de dispersions aqueuses, nous en avons tout naturellement étudié l'influence dans le cas du milieu acétonique. Nous avons constaté que, vis-à-vis d'un pigment hydrophile par excellence comme l'oxyde de titane, les agents tensioactifs aqueux sont sans action notable, alors que les produits utilisés dans les milieux non polaires sont plutôt défavorables. Les seuls produits, de tous ceux que nous avons examinés, qui manifestent un certain pouvoir dispersant sont des dérivés végétaux macromoléculaires de structure polyphénolique. Un pigment de tendance moins hydrophile comme le Bleu d'Indanthrène est par contre peu affecté par ces divers agents tensioactifs. Dans tous les cas, lorsque le milieu acétonique contient de l'acétate de cellulose, l'influence de ce polymère, que l'on peut assimiler à un colloïde protecteur, l'emporte de beaucoup sur celle des agents tensioactifs. Nous avons par ailleurs mis en évidence que la présence d'une petite quantité d'eau dans la dispersion améliore le pouvoir défloculant du milieu acétonique.

L'ensemble des résultats exposés dans le présent travail permet donc de répondre ainsi à la question posée :

Si l'on veut obtenir une dispersion stable de pigment en milieu acétonique il faut à tout prix amener ce pigment à une granulométrie extrêmement fine et faire intervenir l'action d'un colloïde protecteur pour éviter toute réagglomération des particules. Il ne faut pas compter sur des broyages classiques pour obtenir de très fines granulométries mais plutôt sur des méthodes de condensation qui créent d'emblée des particules très petites dans des conditions bien choisies. Quant à l'action d'agents tensioactifs si efficaces pour le milieu aqueux, elle n'a que peu d'intérêt dans le milieu organique considéré.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J. ROSSET, Thèse LYON (1952).
- (2) R. PÂRIS et P. TARDY, C.R. 223, 1001 (1946)
- (3) E. SCHMIEDER, Kolloid Z. 95, 29 (1941).
- (4) J.D. HELRETH et D. PATTERSON, J. Soc. Dyers Col. 80, 9
474-9 (1964)
- (5) G.F. STUTZ et A. PFUND, Ind. Eng. Chem. 19, 51-53 (1927)
- (6) GAMBLE et BARNETT, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 9, 310(1937)
- (7) Mc BAIN, Alexander's Colloid Chemistry 5, (1944).
- (8) F.V. VON HANN, Dispersoidanalyse, p. 249, Verlag Theodor
STEINKOPFF, Leipzig 1928.
- (9) SVEDBERG et NICHOLS, J. Am. Chem. Soc. 45, 2910 (1923).
- (10) S. ODEN, Alexander's Colloid Chemistry, 1, 861 (1926).
- (11) A. ROMWALTER et M. VENDL, Kolloid Z. 72, 1-3 (1935).
- (12) C. BROWN, J. Phys. Chem. 48, 246-58 (1944).
- (13) E.A. HAUSER et J.E. LYNN, Ind. Eng. Chem. 32, 659-62(1940).
- (14) SAUNDERS, Anal. Chem. 20, 379 (1948).
- (15) E. ATHERTON, A.C. COOPER, M.R. FOX, J. Soc. Dyers Col.
80, 10, 521-26 (1964).
- (16) S.W. MARTIN, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 11, 471-75 (1939).
- (17) A.E. JACOBSEN et W.F. SULLIVAN, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.
18, 360-4 (1946).
- (18) J. TIMMERMANS, Physico Chemical Constants of Pure Organic
Compounds, Elsevier Publ. Comp. (1950).
- (19) P. TERRA et R.A. PÂRIS, J. Chim. Phys. 49, 408-10 (1952).
- (20) D. BOIDO, Peintures, pigments, vernis, 23, 146 (1947).
- (21) C.P. SHILLABER, Photomicrography in Theory and Practice.
John Wiley and Sons (1944).
- (22) D.L. TILLEARD et P. SMITH, J. Soc. Chem. Ind. 65, 261-64,
305-8 (1946).
- (23) F.A. HAMM et E. VAN NORMAN, J. Applied Physics 19,
1097-1109 (1948).
- (24) WYCKOFF, Electron Microscopy. Elsevier. New York 1949.
- (25) M.C. SCHUSTER et E.F. FULLAM, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.
18, 653 (1946).
- (26) G. HERDAN, Small Particle Statistics, Elsevier, New York (1953).
- (27) J.M. DALLAVALLE, Micromerometrics. Pitman Pub. Co. (1943).
- (28) T. HATCH et S.P. CHOATE, J. Franklin Inst. 207, 309 (1929).
- (29) T. HATCH, J. Franklin Inst. 215, 27 (1933).
- (30) A. VERNON et NELSON, J. Phys. Chem. 44, 12-20 (1940).
- (31) JENKIS, U.S.P. 2.379.237

- (32) PATTON, U.S.P. 2.244.020
- (33) W.T. WALTON, A.B. HOLTON (Sherwin-Williams Co.)
U.S.P. 2.613.158
U.S.P. 2.613.159.
- (34) R.H. JEBENS, Chem. Engng. Progr. 55, 59-63 (1959).
- (35) V.G. AMMONS, Ind. Eng. Chem. 55, 4, 40-47 (1963).
- (36) V.C. VESCE (Goodrich Cy.), U.S.P. 2.379.382
U.S.P. 2.649.382.
- (37) A.J. HAILWOOD, A. SHEPHERDSON, A. STEWART (I C I)
U.S.P. 1.863.331.
- (38) E.G. RICHARDSON, Ultrasonic Physics, London 1952.
- (39) K. SOLLNER, Alexander's Colloid Chemistry 15, 337-73 (1944).
- (40) A. MATHIEU-SICAUD, G. LEVASSEUR, Compt. Rend. 227,
196, (1948); 228, 396 (1949).
- (41) D.M. STEAD, J. Oil Col. Chem. Assoc. 327, 337-51 (1947)
- (42) BRITISH CELANESE, B.P. 538.958.
- (43) SANDOZ, B.F. 1.086.816.
- (44) J. VALIK, J. SLECHTA, B.F. 1.218.822.
- (45) T.H. MORTON (Courtaulds), B.P. 485.466.
- (46) B.A.S.F., B.F. 1.115.347.
- (47) R.P. ROBERTS, B.P. 539.548.
- (48) BRITISH CELANESE, B.P. 447.862.
- (49) CELANESE Corp. of America, U.S.P. 2.128.338.
- (50) DURAND et HUGUENIN, B.P. 560.747.
- (51) DOSNE, B.F. 775.096
B.P. 424.398.
- (52) E.I. VALKO, J. Am. Chem. Soc. 63, 1432-37 (1941).
- (53) J. ROSSET et R.A. PÂRIS, C.R. 226, 663 (1948).
- (54) C. MAYRARGUE, Thèse LYON 1958.
- (55) R.A. PÂRIS et R. PIGEON (Rhodiacéta), B.F. 1.157.147
B.F. 1.159.674.
- * (56) E. HERAULT, Rev. Prod. Chim. 1319, 113-19 (1964).
- (57) W.D. HARKINS, Surface Chemistry-Am. Assoc. Adv. Sci.
Washington (1943).
- (58) E.K. FISCHER, Colloidal Dispersions. Wiley, New York
(1950) et (1959).
- (59) G.E. BOYD et W.D. HARKINS, J. Am. Chem. Soc. 64,
1190 (1942).
- (60) F.H. AMON et O.J. BROWN, Am. Ink. Maker, 19, 25 (1941).
- (61) A. VOET, J. Phys. Colloid Chem. 51, 1037 (1947).
- (62) H. GREEN, Ind. Eng. Chem. 15, 122-26 (1923).
- (63) L.W. RYAN, W.D. HARKINS et D.M. GANS, Ind. Eng. Chem.
24, 1288 (1932).

- (64) W. OSTWALD et W. HALLER, Kolloid Chem. Beihefte 29, 354-95 (1929).
- (65) E.K. FISCHER et D.M. GANS, Alexander's Coll. Chem. 286 Reinhold - New York (1946).
- (66) H.E. WEISBERG, Official Digest 34, 1154-77 (1962).
- (67) R. MECKE, Discussions Faraday Soc. 9, 161 (1950).
- (68) A. BOWMAN et W. HUGHES, J. Oil Col. Chem. Assoc. 34, 412-45 (1951).
- (69) E.G. SCHUR, Interchem. Reviews 15, 31 (1956).
- (70) VERWEY et OVERBEEK, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids - Elsevier (1948).
- (71) J. CROUET, Paint. Oil and Chem. Review 99, 8 (1937).
- (72) H. KOELMANS et J. OVERBEEK, Discussions Faraday Soc. 18, 52 (1954).
- (73) E.K. FISCHER, E.N. HARVEY, A.S. DYER, J. Am. Chem. Soc. 68, 522-23 (1946).
- (74) A.M. SCHWARTZ et J.W. PERRY, Chimie et Technologie des Agents tensioactifs. - Dunod, Paris (1955).
- (75) W. CARR, J. Oil Col. Chem. Assoc. 34, 400-45 (1951).
- (76) E.A. HAUSER, Colloidal Phenomena, McGraw-Hill, New York (1939)
- (77) YOUNG, Paint. Ind. Mag. 57, 336 (1942).
- (78) W. CARR et J.H. ASTBURY, J. Oil and Col. Chem. Assoc. 629-43 (Sept. 1957).
- (79) E.K. FISCHER et C.W. JEROME, Ind. Eng. Chem. 35, 336-43 (1943).
- (80) S.R. DETRICK et J.W. LANG, U.S.P. 2.305.379.
- (81) A. SIEGEL, U.S.P. 2.173.699.
- (82) V. VESCE, U.S.P. 2.327.472.
- (83) DAMARELL et URBANIC, J. Phys. Chem. 48, 125-33 (1944).
- (84) W.B. WIEGAND, U.S.P. 1.848.213.
- (85) TITAN Cy. B.F. 828.699.
- (86) " B.F. 828.699.
- (87) HOECHST, B.F. 1.220.881
- (88) A.C. ZETTMAYER, Official Digest 29, 1238 (1957).
- (89) Société des Produits Chimiques de Thann et Mulhouse B.F. 1.175443.
- (90) Général Tire and Rubber Cy. U.S.P. 2.751.369.
- (91) Colloque sur la Physico-Chimie des noirs de Carbone. Mulhouse. Editions du C.N.R.S. (Paris 1963).
- (92) DONNET et RIESS, Pigm. peint. Vernis, 40, 426-33 (1964).
- (93) M.A. ROSANOFF et C.W. EASLEY, J. Am. Chem. Soc. 31 953 (1909).

- (94) G.C. TESORO, W.T. DONAHUE, J.A. CASEY, Rubber Age 60, 319-20 (1946)
- (95) K. HINTZMANN, W. LANGMANN, Mel. Text. Ber. 5, 552 (1959).
- (96) A. FRIEDRICH, Z. physiol. Chem. 176, 127 (1928).
- (97) P. TERRA, Thèse LYON (1956).
- (98) H. LOISELEUR, Thèse LYON (1965).
- (99) W.J. MARDLES, J. Oil. Col. Chem. Assoc. 26, 15-34 (1943).
- (100) S.R. PALIT, J. Indian Chem. Soc. 17, 663 (1940).
- (101) W.J. MARDLES, Trans. Faraday Soc. 38, 222 (1942).

TABLE des MATIERES.

	<u>Page :</u>
INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE - METHODES ANALYTIQUES..	3
CHAPITRE I - NATURE et ANALYSE des PIG- MENTS UTILISES	4
1 - Colorant de cuve : Bleu d'Indanthrène....	4
2 - Colorant de cuve solubilisé correspondant au dichloroindanthrène	8
3 - Oxyde de titane (anatase)	9
4 - Analyse quantitative des pigments enrobés	9
5 - Appréciation de la stabilité des dispersions	15
CHAPITRE II - DETERMINATION des GROSSEURS de PARTICULES en MILIEU ACETO- NIQUE	17
1 - Notion de particule de pigment et méthodes d'expression	17
2 - Choix des méthodes de mesures	19
3 - Examen turbidimétrique de la lumière transmise	21
4 - Ultrafiltration	23
5 - Sédimentation	27
5.1 - Partie théorique	28
5.2.- Partie expérimentale	34
6 - Examen microscopique des pigments	42
7 - Application de l'analyse statistique.....	48
CONCLUSIONS	53
DEUXIEME PARTIE - PREPARATION DES DISPER- SIONS DE PIGMENTS EN MI- LIEU ACETONIQUE	55
CHAPITRE I - METHODES MECANIQUES	57
1 - Broyage en milieu liquide	57
I.1. - Broyeurs à billes	58
I.2. - Granulométrie des produits de départ	59

	<u>Page :</u>
I.3. - Influence du milieu de broyage.	
Mélange acétone-eau	60
2 - Dispersion des pigments par les ultra-sons	66
CHAPITRE II - METHODES DE CONDENSATION..	71
1 - Principe	71
2 - Partie bibliographique.....	72
3 - Partie expérimentale	73
3.1. - Préparation du pigment en milieu acétonique	73
3.2. - Teinture de la cellulose ou de son monoacétate	75
3.3. - Préparation intermédiaire du pigment en milieu aqueux.....	77
3.4. - Comparaison des différentes méthodes.....	78
CONCLUSIONS -	81
TROISIEME PARTIE - ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES DISPERSIONS DE PIGMENTS EN MILIEU ACETONIQUE	83
CHAPITRE I. - DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES ET CONSIDERATIONS THEORIQUES	85
1 - Mouillabilité des pigments	86
2 - Influence de la polarité et de la constante diélectrique du milieu	89
3 - Stabilité des dispersions de pigments.....	93
4 - Schéma général de la dispersion des pigments en milieu organique	99
5 - Amélioration de la dispersion des pigments par l'utilisation d'agents tensioactifs et de colloïdes protecteurs	102
6 - Conclusions	116
CHAPITRE II - RESULTATS EXPERIMENTAUX	
I - Recherche d'agents tensioactifs dans l'acétone	119
I.1. - Méthodes expérimentales	119
I.2. - Influence de divers tensioactifs...	121
I.3. - Influence de certains produits végétaux	122

	<u>Page :</u>
I.4. - Conclusions	124
2 - Examen des dispersions de pigments dans les mélanges acétone-eau	125
2.1. - Influence de la composition du mé- lange sur la stabilité des disper- sions	125
2.2. - Influence de la composition du mé- lange sur le degré de dispersion	128
2.3. - Interprétation des résultats. Pro- priétés des mélanges binaires acétone-eau	128
CONCLUSIONS GENERALES	133
BIBLIOGRAPHIE	135
TABLE DES MATIERES	139

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Combustibilité et ignifugation des fibres textiles

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. R. A. PÂRIS

J. CHOPIN

Ch. EYRAUD

Vu et approuvé

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 5 mars 1967

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

